

**UNIVERSIDAD DE COSTA RICA**

**SEDE DE OCCIDENTE**

**PROYECTO DE GRADUACIÓN PARA OPTAR POR EL GRADO DE LICENCIATURA  
EN LABORATORISTA QUÍMICO**

**Caracterización fisicoquímica del agua superficial en la subcuenca del río La Paz, San  
Ramón, Alajuela Costa Rica; como indicador del impacto ambiental por urbanismo en la  
zona**

**Laura Beatriz Siles Alvarado**

**2020**

### Hoja de aprobación del Trabajo Final de Graduación

Este proyecto de graduación fue aceptado por el Tribunal Examinador del Trabajo Final de Graduación del Departamento de Ciencias Naturales de la Universidad de Costa Rica, como requisito parcial para optar por el grado de Licenciatura en Laboratorista Químico.

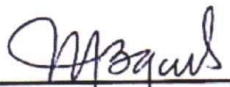
**Caracterización fisicoquímica del agua superficial en la subcuenca del río La Paz, San Ramón, Alajuela Costa Rica; como indicador del impacto ambiental por urbanismo en la zona**

#### Firmas

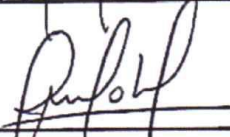
Máster Esteban Pérez López  
Presidente del tribunal



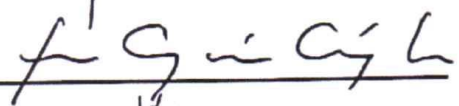
Lic. Marvin Bogantes Jiménez  
Miembro del Tribunal



Máster John Diego Bolaños Alfaro  
Director del Proyecto de Graduación



Máster Jairo García Céspedes  
Miembro del comité asesor



Máster Seiling Vargas Villalobos  
Miembro del comité asesor



Laura S.  
Laura Beatriz Siles Alvarado  
Sustentante

## CARTA DE APROBACIÓN DEL FILÓLOGO

Cartago, 14 de diciembre de 2020

Los suscritos, Elena Redondo Camacho, mayor, casada, filóloga, incorporada a la Asociación Costarricense de Filólogos con el número de carné 0247, portadora de la cédula de identidad número 3-0447-0799 y, Daniel González Monge, mayor, casado, filólogo, incorporado a la Asociación Costarricense de Filólogos con el número de carné 0245, portador de la cédula de identidad número 1-1345-0416, ambos vecinos de Quebradilla de Cartago, revisamos el trabajo final de graduación que se titula: *Caracterización fisicoquímica del agua superficial en la subcuenca del río La Paz, San Ramón, Alajuela Costa Rica; como indicador del impacto ambiental por urbanismo en la zona*, sustentado por Laura Beatriz Siles Alvarado.

Hacemos constar que se corrigieron aspectos de forma, redacción, estilo y otros vicios del lenguaje que se pudieron trasladar al texto. A pesar de esto, la originalidad y la validez del contenido son responsabilidad exclusiva del autor y de sus asesores.

Esperamos que nuestra participación satisfaga los requerimientos de la Universidad de Costa Rica.

**X Elena Redondo Camacho**

Elena Redondo Camacho  
Filóloga - Carné ACFIL n.º 0247

**X Daniel González Monge**

Daniel González Monge  
Filólogo - Carné ACFIL n.º 0245

## **DEDICATORIA**

Este trabajo está dedicado a Dios, a mi familia, mi mamá y mi papá que me apoyaron en todo momento y los profesores que confiaron en mí.

## RECONOCIMIENTOS

Agradezco a las personas docentes de la Escuela Centroamericana de Geología de la Universidad de Costa Rica, al MAG Rolando Mora Chinchilla, a Luis Meneses por aceptar mi participación y aporte en su investigación, también por su acompañamiento en la zona y el aporte de sus conocimientos como profesionales. Le agradezco montones al M. Sc. Jairo García Céspedes, por enseñarme y guiarme en el trabajo de campo, uso de equipos y su aporte en la materia de la química del agua, así como su ayuda como lector de la presente investigación. Estoy sumamente agradecida con la ayuda que me brindaron los profesionales del LAREP, de la Universidad Nacional, al tenerme mucha paciencia y su guía con los análisis de residuos de plaguicidas en muestras de agua. Agradezco montones a la M. Sc. Seiling Vargas Villalobos por su ayuda, consejo y guía en el LAREP, así como en calidad de lectora de la investigación, la aprecio mucho en calidad de persona y profesora.

Mil gracias al tutor de esta investigación el M. Sc. John Diego Bolaños Alfaro, por su consejo, guía y conocimiento sobre análisis del agua y por decirme que era independiente al cuadrado. Gracias también a las personas encargadas del laboratorio de Química del Recinto de Grecia, Mayron Sancho y en memoria de Wilber Mora Quesada. A las personas docentes del Recinto de Grecia de la Universidad de Costa Rica también les doy muchísimas gracias.

Gracias a Silvia Elena Alvarado Alpízar por leer mi TFG.

Para mí, esta experiencia fue de mucho provecho para aumentar mis conocimientos como laboratorista químico y llevar a cabo análisis más allá de lo que enseña la carrera.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

Capítulo I. Introducción .....	1
1.1. Planteamiento del problema .....	1
1.2. Justificación.....	3
1.3. Antecedentes .....	6
1.4. Objetivos .....	15
1.4.1. Objetivo general .....	15
1.4.2. Objetivos específicos.....	15
Capítulo II. Marco teórico .....	16
2.1. Cuencas, subcuencas y microcuencas .....	16
2.2. El agua y sus contaminantes .....	16
2.3. Calidad del agua.....	18
2.4. Índices de calidad del agua .....	19
2.5. Ensayos físicos, químicos y microbiológicos .....	21
2.5.1. Características físicas del agua superficial .....	21
2.5.2. Características químicas .....	23
2.5.3. Contaminación del agua por agroquímicos .....	31
2.6. Impacto de la urbanización .....	32
Capítulo III. Marco metodológico .....	34
3.1. Descripción del área de estudio.....	34
3.1.1. Zonas de muestreo.....	34
3.1.2. Medición del caudal del río.....	36
3.2. Recolección de muestras de agua superficial.....	37
3.3. Medición de parámetros <i>in situ</i> .....	38
3.3.1. Mediciones electroquímicas .....	39
3.3.2. Turbidez.....	40
3.3.3. Sólidos disueltos totales y salinidad .....	41

3.3.4. Alcalinidad .....	42
3.4. Medición de parámetros <i>ex situ</i> .....	43
3.4.1. Descripción del lugar de realización de análisis químicos .....	43
3.4.2. Determinación de arsénico mediante la técnica de espectroscopia de absorción atómica acoplada a generación de hidruros.....	44
3.4.3. Determinación de hierro mediante la técnica de espectroscopia de absorción atómica .....	46
3.4.4. Determinación de cobre mediante la técnica de absorción atómica.....	47
3.4.5. Determinación de aniones y cationes en disolución por cromatografía iónica .	48
3.4.6. Carga contaminante del río.....	50
3.4.7. Cálculo de la dureza .....	50
3.5. Determinación de residuos de plaguicidas .....	51
3.5.1. Análisis de plaguicidas por la técnica de UPLC-MS/MS .....	51
3.5.2. Análisis de residuos de plaguicidas por la técnica de GC-MS/MS .....	54
3.6. Análisis de la información de la caracterización del agua del río La Paz.....	56
Capítulo IV. Resultados .....	57
4.1. Valores de parámetros físicos y químicos de las mediciones <i>in situ</i> y <i>ex situ</i> .....	57
4.1.1. Datos de los aforos y flujos de elementos analizados en el laboratorio .....	67
4.2. Residuos de plaguicidas detectados por las técnicas de UPLC-MS/MS y GC-MS/MS .....	70
4.3. Impacto de la urbanización y actividades antropogénicas a partir de indicadores ambientales que afectan la calidad del agua .....	71
Capítulo V. Discusión.....	73
5.1. Temperatura .....	73
5.2. Potencial de Hidrógeno (pH) .....	74
5.3. Conductividad eléctrica.....	76
5.4. Sólidos disueltos totales .....	77
5.5. Oxígeno disuelto .....	78
5.6. Turbidez .....	79

5.7. Alcalinidad total .....	80
5.8. Aniones .....	82
5.9. Cationes.....	84
5.10. Dureza total .....	86
5.11. Elementos tóxicos .....	87
5.12. Carga Contaminante (CC).....	88
5.13. Residuos de plaguicidas .....	89
Capítulo VI. Conclusiones y recomendaciones .....	98
6.1. Conclusiones .....	98
6.2. Recomendaciones.....	100
Referencias bibliográficas.....	101
Anexos .....	113
Anexo 1. Mapa físico político del distrito de Piedades Norte.....	113
Anexo 2. Aforo del río La Paz a partir de la medición área velocidad subsuperficial con molinete o correntómetro .....	114
Anexo 3. Esquema con los pasos seguidos (cuadros sombreados) para la determinación de residuos de plaguicidas en agua mediante la técnica UPLC-MS/MS .....	115
Anexo 4. Informe de resultados del Laboratorio de Residuos de Plaguicidas (LAREP) de la Universidad Nacional (UNA).....	116
Anexo 5. Equipos del Laboratorio de Residuos de Plaguicidas (LAREP) de la Universidad Nacional .....	119



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mapa de la subcuenca del río La Paz en el que se indican las zonas de muestreo	36
Figura 2. Variación de la conductividad eléctrica del agua en las tres zonas para los Muestreos I, II y III .....	63
Figura 3. Variación de la turbidez del agua obtenida en el Muestreo I (mayo), Muestreo II (agosto) y Muestreo III (octubre) en el río La Paz .....	64
Figura 4. Variación de la concentración del anión sulfato en los tres muestreos en el río La Paz en los meses de mayo, agosto y octubre de 2019.....	65
Figura 5. Variación de la dureza total (mg/L de $\text{CaCO}_3$ ) en el río La Paz, San Ramón, durante los meses de mayo (Muestreo I), agosto (Muestreo II) y octubre (Muestreo III).....	67
Figura 6. Cargas de contaminantes en g/s obtenidas del Cuadro 16 por zonas de muestreo. A) Muestreo I B) Muestreo II C) Muestreo III .....	70

## ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Principales tipos de contaminantes en el recurso hídrico.....	17
Cuadro 2. Zonas de muestreo para la toma de muestras del río La Paz, San Ramón, Alajuela, Costa Rica .....	35
Cuadro 3. Condiciones del equipo multiparamétrico Thermo Scientific Orion 5 Star.....	40
Cuadro 4. Condiciones y especificaciones del medidor de turbidez portátil HANNA HI 93414 .....	41
Cuadro 5. Condiciones del conductímetro portátil PT-20 marca Sartorius .....	41
Cuadro 6. Condiciones espectrofotométricas para la determinación de arsénico en agua por generación de hidruros acoplado a la espectrofotometría de absorción atómica en el laboratorio del Recinto de Grecia de la UCR .....	45
Cuadro 7. Condiciones para la determinación de hierro por la técnica de absorción atómica .....	46
Cuadro 8. Condiciones para la determinación de cobre por la técnica de absorción atómica .....	47
Cuadro 9. Condiciones del cromatógrafo de iones para la determinación de aniones y cationes en muestras de agua .....	49
Cuadro 10. Condiciones cromatográficas para la determinación de residuos de plaguicidas en muestras de agua mediante la técnica de cromatografía líquida de ultra rendimiento acoplada con detector de masas en el LAREP de la Universidad Nacional .....	53
Cuadro 11. Condiciones para la determinación de residuos de plaguicidas en muestras de agua mediante la técnica de cromatografía de gases acoplada a detector de masas en el LAREP de la UNA .....	55
Cuadro 12. Resultados de los aforos de los tres muestreos realizados en el río La Paz .....	57
Cuadro 13. Resultados de los análisis físicos y químicos tomados en mayo 2019 en el río La Paz, San Ramón .....	58
Cuadro 14. Resultados de los análisis físicos y químicos durante el Muestreo II (agosto 2019) en el río La Paz, San Ramón.....	60
Cuadro 15. Resultados de los análisis físicos y químicos tomados en octubre 2019 en el río	

La Paz, San Ramón .....	61
Cuadro 16. Carga de contaminantes en (g/s) en el río La Paz por zonas y muestreos .....	68
Cuadro 17. Residuos de plaguicidas encontrados en las muestras de agua del río La Paz, realizadas en el LAREP mediante las técnicas de UPLC-MS/MS y GC-MS/MS.....	70
Cuadro 18. Clasificación de los residuos de plaguicidas encontrados en las aguas del río La Paz y valores límites en agua superficial y agua potable de distintos reglamentos y estatutos de diferentes países .....	90
Cuadro 19. Resumen de investigaciones en el país en las que se encontraron residuos de plaguicidas similares a los encontrados en el río La Paz .....	94

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS

- AAS: Espectrometría de Absorción Atómica.
- APHA: American Public Health Association.
- AyA: Acueductos y Alcantarillados.
- BMWP: Biological Monitoring Working Party.
- CC: carga contaminante.
- CCME: Canadian Council of Ministers of the Environment.
- CO: control operativo.
- DBO: demanda biológica de oxígeno.
- DQO: demanda química de oxígeno.
- EPA: Environmental Protection Agency.
- FAO: Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura.
- GAM: Gran Área Metropolitana.
- GC y HPLC: cromatografía de gases y cromatografía líquida de alta resolución.
- IC: cromatografía iónica.
- ICA: índice de calidad del agua.
- IHCA: índice del sistema holandés de valoración de la calidad del agua.
- INEC: Instituto Nacional de Estadística y Censos.
- IRET: Instituto Regional de Estudios en Sustancias Tóxicas.
- LAREP: laboratorio de análisis de residuos de plaguicidas.
- mg PO<sub>4</sub>-P/L: miligramos de fosfato por litro.
- Minae: Ministerio de Ambiente y Energía.
- mM y M: milimolar y molaridad.
- MS: espectrometría de masas.
- MTR: Maximun Tolerable Risk.
- ND: no detectable.

- NH: no hay o no cuantificable.
- NMP: número más probable formador de colonias.
- NR: no realizado.
- NSF: Fundación Nacional de Saneamiento.
- NTU: unidad nefelométrica de turbidez.
- OMS: Organización Mundial de la Salud.
- pH: medida de acidez o alcalinidad de una disolución.
- POD u OD: porcentaje de oxígeno disuelto y oxígeno disuelto.
- psi: libra de fuerza por pulgada cuadrada.
- rpm: revoluciones por minuto.
- SIPPRES: Sistema Institucional Plan-Presupuesto.
- SPE: extracción en fase sólida.
- ST, SDT, SDF, SDV, SS, SSF Y SSV: sólidos totales, sólidos disueltos, sólidos disueltos totales, sólidos disueltos fijos, sólidos disueltos volátiles, sólidos suspendidos, sólidos suspendidos fijos y variables.
- UCR: Universidad de Costa Rica.
- UNA: Universidad Nacional.
- UPLC: Ultra Performance Liquid Chromatography.
- UV-Vis: ultravioleta visible.
- VA: valor de alerta.
- VM: valor máximo.

## RESUMEN

El río La Paz es uno de los afluentes del río Barranca ubicado en el distrito Piedades Norte de San Ramón. Esta zona se caracteriza por ser montañosa de población rural en crecimiento, en la que se llevan a cabo actividades de agricultura y ganadería que son posibles focos de contaminación en el río La Paz. Esto evidencia la necesidad de caracterizar el estado actual de contaminación en la subcuenca del río la Paz mediante la medición de parámetros físicos y químicos para establecer la calidad del agua.

Para esto se realizaron tres muestreos en la época lluviosa, en mayo (muestreo I), agosto (muestreo II) y octubre (muestreo III) del 2019. La recolección de muestras se dio en tres zonas del río y, al mismo tiempo, se realizó la medición del caudal y mediciones *in situ*. Los análisis de laboratorio incluyeron la cuantificación de aniones y cationes, metales y residuos de plaguicidas; este último en el LAREP de la UNA.

En los parámetros físicos y químicos analizados se observó un cambio en la condición química del río, desde su nacimiento hasta su desembocadura. El pH de todo el río varió en un rango de 6,1 a 7,3 con un pH promedio de 6,6. La conductividad eléctrica que se obtuvo en los diferentes muestreos no sobrepasó los 53  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a lo largo del cauce. El oxígeno disuelto presentó un promedio global de 7,9 mg/L y la turbidez alcanzó un valor máximo de 79,5 NTU.

Por otra parte, la alcalinidad que se obtuvo durante el estudio fue de un rango de 12 mg/L a 30,7 mg/L de  $\text{CaCO}_3$  y se obtuvo una dureza de 6,9 mg/L a 19,6 mg/L, por lo que son aguas

de baja alcalinidad y blandas. Los aniones y cationes encontrados tuvieron bajas concentraciones de  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  en cuanto a los cloruros se obtuvo un máximo de 12,9 mg/L a lo largo del río. Además, se obtuvo un aumento paulatino de la concentración de aniones y cationes a lo largo del cauce, excepto en el caso de la concentración de sulfatos, los cuales presentaron una disminución.

También hubo presencia de hierro a lo largo del cauce con una concentración de 0,1 mg/L y de 0,3 mg/L. El sulfato, el cloruro y el calcio fueron los elementos de mayor proporción en el río la Paz. Se encontraron al menos 10 residuos de plaguicidas en las muestras del río como el carbaril, clorpirifos, clorotalonil, diuron, hexazinona, imidacloprid, metalaxil, terbacil, triadimefon y triazofos en concentraciones a nivel de trazas y menos de 0,07  $\mu\text{g/L}$ .

Además, se encontró cafeína en concentraciones de hasta 0,3  $\mu\text{g/L}$  y a nivel de trazas, este es un indicador biológico de contaminación antropogénica. Las aguas a lo alto del río (Zona 1) se clasifican como aguas de Clase 1 y las zonas a lo largo del río (Zona 2 y 3) se clasifican como aguas de Clase 2, según el Decreto n.º 33903 del país. De esta forma, los sitios muestreados a lo largo del cauce presentaron un deterioro en la calidad del agua, debido posiblemente a la densidad poblacional y la agricultura de la zona.

Palabras clave: parámetros físicos y químicos, calidad del agua, residuos de plaguicidas, indicadores ambientales, urbanización.

## **Capítulo I. Introducción**

### **1.1. Planteamiento del problema**

De acuerdo con Sierra (2011) “el agua es un elemento esencial para la vida” (s. p.), esta es una frase de uso común que no muestra que existen amenazas que se ciernen sobre los cuerpos de agua. Sin embargo, muchas de las fuentes de agua dulce disponibles ya se encuentran contaminadas o reducidas por la humanidad y el cambio climático (Rodríguez, 2017). En Costa Rica la contaminación hídrica es una realidad: hay desabastecimiento de agua y días con varias horas de cortes que afectan a la población durante la estación seca de diciembre a abril en el Valle Central y otras regiones (Lara, 2019).

Según Gil, Vizcaino y Montaña (2018) los cuerpos de aguas -como nacientes, ríos y pozos- están en condiciones de degeneración debido a que son vulnerables a la contaminación con afectación sobre la salud humana y el ambiente y a que son sobreexplotados y podrían desaparecer. Por este motivo, es necesaria una gestión hídrica adecuada y el cuidado de las fuentes de agua. El mal uso de la tierra, el desordenado crecimiento urbanístico, el uso de agroquímicos, la gestión inadecuada de los desechos sólidos, los residuos de la ganadería y de los procesos industriales contaminan las fuentes de agua dulce con sustancias tóxicas arrastradas por la escorrentía y la infiltración.

Por lo tanto, es necesario llevar a cabo, regularmente, controles de monitoreo a las fuentes de agua (Pérez, 2016), con el fin de identificar cuándo se deben aplicar acciones preventivas para cuidar y rescatar los cuerpos de agua del país, así como regular el uso de



esta. En Costa Rica el problema de la contaminación del agua se agrava por la falta de tratamiento de las descargas residuales industriales, la poca o gestión inadecuada de los desechos sólidos y el mal uso del suelo (Salas, 2010).

La zona de estudio de esta investigación es el río La Paz que se encuentra en el distrito Piedades Norte del cantón de San Ramón de Alajuela. Esta es una zona rural cuya frontera urbanística se desplaza hacia la parte alta de la cuenca, por lo que presenta una densidad de población importante que genera efluentes domésticos. A esto se suma el impacto de las actividades agropecuarias en la subcuenca, cuyos desechos son llevados por la escorrentía al cauce de este río.

Con este panorama, podrían encontrarse indicadores de contaminación como la presencia de coliformes fecales, una alta demanda química de oxígeno y sustancias eutrofizantes como los nitratos y los fosfatos. Otros contaminantes no deseables que podrían estar presentes son algunos elementos tóxicos -por ejemplo el plomo, zinc, cadmio, cobre, arsénico, selenio, mercurio-, así como un aumento en la cantidad y variedad de desechos sólidos en las riberas y los alrededores de la cuenca (Prieto, 2004).

Se ha comprobado que las aguas de escorrentía deterioran la calidad de las aguas superficiales de un cuerpo de agua porque arrastran materiales del suelo que aumentan la turbiedad y puede provocar la presencia de material fecal (Leandro, Coto y Salgado, 2010). Este tipo de deterioro se relaciona directamente con la existencia de zonas de mayor densidad poblacional (Leandro *et al.*, 2010). Por ende, se debe conocer el impacto real actual a través de investigaciones como la presente para propiciar que los actores correspondientes, adopten

y encausen estrategias de educación y gestión preventiva que asegure una calidad del agua en la zona de estudio para el futuro.

El propósito de este proyecto es llevar a cabo un diagnóstico de la contaminación mediante la toma de muestras de las aguas superficiales del río La Paz para establecer su estado en el año 2019. Además, se pretende ofrecer una caracterización que sirva como línea base para la toma de decisiones en el corto o mediano plazo en atención a la vulnerabilidad del recurso hídrico de la zona. Asimismo, determinar a través de mediciones de parámetros físicos y químicos la calidad del agua que se usa como agua de consumo humano y el agua del río que pasa por las zonas más pobladas.

## **1.2. Justificación**

El agua es un recurso esencial, sin la que no es posible el desarrollo de distintas formas de vida, así como la supervivencia del ser humano, por ende, la gestión y la protección del recurso hídrico son temas ineludibles. La calidad del agua se considera como uno de los indicadores más importantes de desarrollo social y económico en un país (Rodríguez y Silva, 2015). Esto se debe a que el agua es demandada también en la industria, en las actividades agropecuarias y domésticas, tanto rurales como urbanas, así como en diversas actividades de importancia social como el uso recreativo.

La subcuenca del río La Paz presenta una gran riqueza natural que se ve afectada por el crecimiento de la frontera urbanística y por la agricultura. Esta situación evidencia la necesidad de llevar a cabo un informe del estado actual para dar a conocer el impacto de la

contaminación al río.

Este río corre a través de una zona montañosa de población rural y la densidad poblacional se muestra en los últimos censos con un crecimiento de un 16 % en el distrito Piedades Norte desde el 2000 al año 2011, cuando se llegó a una población de 8000 habitantes (INEC, 2000, 2011). Se proyecta que, para el año 2020, se alcance la cifra de 9000 habitantes en este distrito.

Se observan algunos usos del suelo en el distrito Piedades Norte que pueden convertirse en posibles focos de contaminación. Hay presencia de cultivos de café y caña de azúcar que constituyen las actividades agrícolas más importantes en el cantón de San Ramón (Guido y Castro, 2006). Además, hay cultivo de plantas ornamentales, así como la horticultura: tomate, lechuga, culantro, vainicas, zanahoria, apio, entre otras, incluso hay ganadería a pequeña escala. Debido a esto los suelos podrían presentar niveles mayores de fósforo y nitratos por los desechos de las ganaderías y el uso de agroquímicos (Auquilla, Astorga y Jiménez, 2006).

En la naciente del río La Paz existe una captación que es la fuente principal de abastecimiento de agua de consumo humano para la población local, de la que se canaliza el agua hacia una planta de filtros lentos para mejorar la calidad microbiológica antes de su distribución (Organización Panamericana de la Salud, 2005). Por lo tanto, el monitoreo de la calidad del agua es de gran interés para los habitantes de la zona.

Esta investigación es parte de un proyecto de la Escuela Centroamericana de Geología

de la Universidad de Costa Rica, denominado Pry01-1728-2019-Geomorfología B9-126 Geomorfología y diagnóstico del estado actual de impacto ambiental por urbanización de la subcuenca del río La Paz, San Ramón, Alajuela, Costa Rica. Este tiene como objetivo general elaborar un modelo geomorfológico y diagnosticar el estado ambiental actual de la subcuenca del río La Paz para definir las prioridades de conservación y protección de la zona.

Entre los objetivos específicos de este proyecto está evaluar el impacto del crecimiento urbano en la calidad del agua superficial de la subcuenca, mediante la cuantificación de indicadores ambientales para establecer su estado actual de afectación. Este estudio ofrece su aporte al proyecto de la Escuela de Geología al enfocarse en la medición de parámetros químicos a través de la cuantificación de cationes y aniones en análisis de laboratorio realizados desde el Recinto de Grecia. Cabe mencionar también que la presente investigación es un aporte a la carrera de licenciatura en Laboratorista Químico, del Recinto de Grecia de la Universidad de Costa Rica.

Es importante establecer la calidad actual de los recursos de agua superficial, de manera que puedan tomarse medidas para evitar su contaminación. Esta calidad se determina a través de la medición de varios parámetros químicos, físicos y microbiológicos que en su conjunto crean un criterio para determinar la calidad del agua con indicadores ambientales, los cuales permiten caracterizar el agua y establecer el estado de la contaminación presente (Asadollahfardi, 2015).

Para esto, se llevó a cabo una caracterización fisicoquímica de las aguas superficiales del río La Paz, San Ramón, para evaluar la calidad del agua del río y conocer si esta es

afectada, en términos químicos, por factores como el impacto urbanístico y la agricultura, con miras a propiciar una gestión sostenible de los recursos naturales y un desarrollo hídrico sustentable de la zona. De esta manera, se conoce el estado actual de la calidad del recurso hídrico y se denota su importancia como insumo para la gestión de la cuenca y la conservación de los recursos naturales de la zona.

### **1.3. Antecedentes**

El monitoreo de las aguas superficiales es un acto necesario debido a la constante exposición a variados focos de contaminación que implican las distintas actividades humanas a lo largo de las cuencas de los cuerpos de agua. Como lo mencionan Calvo y Mora (2012) muchos de los ríos de la Gran Área Metropolitana (GAM) están en un estado severo de contaminación y uno de los factores principales agravantes de esta situación es la densidad poblacional.

Para establecer la calidad de un cuerpo de agua, se deben seguir ciertas pautas que se encuentran detalladas en diferentes leyes y reglamentos. Cada país define la suya, por ejemplo, la Agencia de Protección Ambiental (Environmental Protection Agency) de Estados Unidos. Esta unidad establece los criterios físicos, químicos y microbiológicos para medir la calidad del agua y estos se utilizan como referencia en varias partes del mundo. Otra entidad reguladora es la Agencia Europea de Medio Ambiente (AEMA) de la Unión Europea.

En Costa Rica, es el Laboratorio Nacional de Aguas del Instituto Nacional de Acueductos y Alcantarillados (AyA) el ente oficial que realiza monitoreos y controles sobre

el recurso hídrico según los criterios que establece el decreto n.º 389424-S del Reglamento para la calidad del agua potable y el decreto n.º 33903-Minae-S del Reglamento para la Evaluación y Clasificación de la Calidad de Cuerpos de Agua Superficiales. Este último utiliza un índice de clasificación de valoración con base en un índice holandés y un índice biológico para determinar la calidad del agua en cuerpos de agua superficial.

El decreto n.º 389424-S del reglamento para evaluar y clasificar las aguas superficiales hace referencia al índice biológico BMWP-CR (Biological Monitoring Working Party, modificado para Costa Rica por Astorga, Martínez, Springer y Flowers) (Minae, 2007). Este se calcula mediante la cantidad de macroinvertebrados presentes en el cuerpo de agua superficial que se diferencia del índice holandés, ya que este último toma en cuenta parámetros fisicoquímicos y microbiológicos. El uso de los Índices de Calidad del Agua (ICA) (Torres, Hernán y Patiño, 2009) permite determinar la calidad del agua al medir variables fisicoquímicas y microbiológicas, sin embargo, su uso en Costa Rica no es obligatorio.

Por lo general, se miden los parámetros de interés para determinar si existe contaminación presente en un cuerpo de agua superficial, ante procesos de denuncia o contaminación evidente (Lenart-Boroń, Wolanin, Jelonkiewicz y Żelazny, 2017). En un estudio en Polonia se analizaron varios indicadores microbiológicos y químicos de calidad del agua en cuatro ríos -Dunajec, Czarny Dunajec, Biały Dunajec y Białka-de la región meridional al sur de Polonia (Lenart-Boroń *et al.*, 2017) para determinar la presión antropogénica en las aguas superficiales.

Los autores midieron la concentración de diferentes tipos de coliformes fecales y la abundancia de la bacteria *Escherichia Coli*, en conjunto con parámetros físicos y químicos que incluyeron la conductividad eléctrica, el pH y la temperatura. Además, analizaron los iones de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{PO}_3^-$  por medio de la técnica de Cromatografía iónica (IC). En el estudio se admite que es particularmente evidente que hay una correlación positiva entre el total de nitrógeno, total de fósforo y los coliformes fecales con el uso de la tierra ya fuera este uso comercial, residencial o agrícola (Lenart-Boroń *et al.*, 2017). Asimismo, se señala que los parámetros microbiológicos indican una contaminación significativa de las aguas (Lenart-Boroń *et al.*, 2017).

En la cuenca baja del río Ebro en Catalonia, España, se analizó el impacto de compuestos activos derivados de fármacos (PhAC) en las aguas residuales que se descargaban al cuerpo superficial (Mandaric, Mor, Sabater y Petrovic, 2018). La determinación de los PhAC se hizo mediante la extracción en fase sólida seguida de la técnica de cromatografía líquida de alto rendimiento acoplada a la espectrometría de masas para cuantificar trazas. Los autores evidenciaron que la cuenca baja del río Ebro presenta altas concentraciones de ibuprofeno y acetaminofén, debido a la descarga de las aguas crudas y residuales que afectan la calidad del río Ebro (Mandaric *et al.*, 2018).

En Brasil se midieron parámetros físicos y químicos para determinar la calidad de agua del río Pardo (Da Silva y Sacomani, 2001). Los autores midieron la temperatura, el pH, turbiedad, conductividad, la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), la demanda química de oxígeno (COD), fosfato total, nitrógeno total, hierro y el sulfato. Lo anterior evidenció una

calidad del agua muy pobre en época seca debido a la cantidad de sales y turbiedad encontrada en el cuerpo de agua (Da Silva y Sacomani, 2001). Los autores concluyeron que la contaminación fue de origen antropogénico debido principalmente a descargas de aguas residuales municipales y agrícolas.

En una investigación realizada en Colombia, en dos quebradas de Antioquía, las personas investigadoras elaboraron un mapa de calidad del agua (Arango *et al.*, 2008). En el estudio determinaron indicadores físicos, químicos y biológicos como la temperatura, la conductividad eléctrica, el oxígeno disuelto, el pH, coliformes y la abundancia de macroinvertebrados acuáticos según el índice BMWP adaptado a Colombia, conforme a las especies nativas del país.

Los autores encontraron que todas las estaciones de muestreo presentaban contaminación fecal producida por el vertimiento de aguas domésticas residuales y pecuarias (Arango *et al.*, 2008) y destacaron la importancia de los indicadores biológicos como señalizadores de contaminación en distintas zonas de las quebradas estudiadas.

En Chile se hizo un estudio sobre la calidad del agua en el río Traiguén, en el que los autores determinaron la calidad fisicoquímica y microbiológica en las aguas de su curso superior y medio, a través de seis sitios de muestreo. Esto con el fin de evaluar los cambios en la calidad del agua superficial a lo largo del curso del río cuya cuenca se encuentra cerca de varios centros urbanos (Rivera *et al.*, 2009). Los autores midieron varios parámetros físicos, químicos y microbiológicos en el río Traiguén.



El estudio concluyó que ninguno de los sitios de muestreo estudiados tiene la calidad necesaria para usarse como fuente de abastecimiento de agua para consumo humano debido a la deficiente calidad del agua por la presencia de coliformes totales. Los autores recomendaron llevar a cabo un tratamiento fisicoquímico intensivo para potabilizarla y hacer factible su aprovechamiento (Rivera *et al.*, 2009).

La problemática mencionada en el río Traiguén chileno es similar a la que motivó la presente investigación. En ambos estudios se escogió el primer sitio de muestreo muy próximo a la naciente, con el ánimo de considerarla un punto de referencia prístino que marque los valores de fondo. De esta manera, se usará como punto de comparación para los demás sitios de muestreo río abajo que están impactados por los focos urbanos.

En el año 2014 en el río cubano San Juan se llevó a cabo una investigación en la que se determinaron y compararon los valores de las variables físicas medidas en época seca y en época lluviosa. Lo anterior con el fin de diferenciar la influencia de los factores naturales de la correspondiente a las actividades humanas, tanto domésticas como industriales y denotar si existe alguna acción negativa que se ejerza sobre la calidad de las aguas (Morell *et al.*, 2015).

Se determinaron en el agua superficial los valores de los siguientes parámetros: pH, temperatura, conductividad eléctrica, salinidad, concentración de fosfatos y de nitratos, el DBO, DQO y oxígeno disuelto. Los autores usaron un índice de calidad del agua y concluyeron que el uso recomendable del cuerpo de agua en estudio es para riego con un tratamiento previo o para uso de pesca (Morell *et al.*, 2015).

En Costa Rica, al igual que en otras regiones del mundo, la información sobre análisis de aguas superficiales es muy numerosa. Por ejemplo, se han realizado ensayos microbiológicos de las aguas de las grandes cuencas de los ríos Reventazón, Tempisque, Grande de Tárcos, Grande de Térraba, Barranca y los canales de Tortuguero. Lo anterior para cuantificar los coliformes fecales con el método de número más probable de unidades formadoras de colonias por cada 100 mililitros (NMP/100 ml), tanto en la época seca como en la lluviosa, durante el periodo de 1996 a 2003 (Mora, 2004).

Los autores muestrearon ríos, playas y esteros, así como lagos y embalses y concluyeron que había una marcada presencia de contaminación fecal en los cuerpos de agua producto del desagüe de las aguas domésticas y que la cuenca hidrográfica más contaminada es la del río Grande de Tárcos (Mora, 2004).

En 2012, Calvo y Mora realizaron otros estudios de cuerpos de agua superficiales en la Gran Área Metropolitana (GAM) y en la península de Osa. Los autores compararon ambas regiones con el índice holandés mencionado (2012) y concluyeron que los ríos que atraviesan regiones con altas densidades poblacionales muestran niveles de contaminación de *severa* a *muy severa*. Por otra parte, en las regiones menos pobladas (con una densidad menor a 1000 habitantes por kilómetro cuadrado) el nivel de contaminación va de *no contaminada* a *incipiente* (Calvo y Mora, 2012).

Además, se han hecho estudios sobre aguas de escorrentía, como el que se realizó en la quebrada Las Pacayas en la provincia de Cartago, en el que los autores evaluaron la calidad del agua durante los meses de mayo, junio y julio del año 2015 en época lluviosa (Araya y

Calvo, 2017). En la investigación se usó un índice propuesto por Calvo-Brenes (2013) denominado ICA-4b-Gmo cuyos valores de entrada son: la demanda bioquímica de oxígeno ( $\text{DBO}_5$ ), el porcentaje de saturación de oxígeno, el nitrógeno amoniacal, los nitratos, el fósforo que viene de los fosfatos, la alcalinidad, la turbiedad y los coliformes fecales (Araya y Calvo, 2017).

Los autores de la investigación demostraron un deterioro de la calidad del agua de la naciente, manifestado por el aumento en la concentración de nitratos con valores que van de 15 mg/L a 24 mg/L y con concentraciones de coliformes fecales de 93 NMP/100 ml a 1100 NMP/100 ml, provocado por la densidad poblacional del lugar (Araya y Calvo, 2017).

En el Valle Central Occidental de Costa Rica se han realizado estudios sobre la calidad del agua como el propuesto por Pérez (2016), en el que se analizaron las aguas para consumo humano en los cantones de Grecia, Naranjo, San Ramón y Poás, además de los cantones de Zarcero, San Carlos y Esparza. En este se evaluaron diferentes parámetros de calidad fisicoquímicos y se concluyó que los siete cantones en estudio presentan aguas con las condiciones mínimas para el consumo humano, debido a que los parámetros evaluados cumplen con la regulación vigente en el país respecto a la calidad del agua (Pérez, 2016).

En el cantón de San Ramón se han analizado varios cuerpos de agua como El Laguito, el cual es un embalse artificial que ha sido contaminado por descarga de aguas residuales de residencias, comercios y servicios existentes (Chassoul y Rodríguez, 2018). Entre el 2015 al 2016 se analizaron las aguas residuales que provienen de las urbanizaciones cercanas al Laguito y se encontró que estas superan los límites establecidos por el reglamento de vertido

y reúso de aguas residuales del decreto n.º 33601 en cuanto a valores de DBO y DQO (Chassoul y Rodríguez, 2018). Otros parámetros medidos fueron sólidos suspendidos, sólidos sedimentables, grasas y aceites, pH y sustancias activas al azul de metileno, de los cuales solo el pH de las muestras de aguas residuales se encuentra dentro del valor reglamentado (Chassoul y Rodríguez, 2018).

La quebrada Estero es otro de los cuerpos de agua que se ha estudiado en el cantón de San Ramón de Alajuela. En esta quebrada se analizaron sus aguas en la estación seca y en la lluviosa mediante la determinación de parámetros fisicoquímicos. Además, se clasificaron sus aguas como Clase 4 según el decreto n.º 33903, pues presentan una contaminación severa (Bolaños, Montero, Rodríguez y Sánchez, 2015).

Los autores concluyeron que la contaminación era causada por varios factores que afectan la calidad del agua de la quebrada Estero, como el uso del suelo (producción agrícola e industrial), el escaso tratamiento que se lleva a cabo en los efluentes antes de verterse en los cuerpos de agua y el crecimiento demográfico (Bolaños *et al.*, 2015).

La parte alta de la microcuenca de la quebrada Estero fue el área de interés de un estudio en el que los autores aplicaron el índice del sistema holandés de valoración de la calidad del agua. Se midió la demanda bioquímica de oxígeno por 5 días de reacción a una temperatura de 20 °C (DBO<sub>5,20</sub>), el porcentaje de saturación de oxígeno disuelto (POD) y la concentración de nitrógeno amoniacal (N-NH<sup>4+</sup>), además de otros parámetros fisicoquímicos y microbiológicos (Rodríguez y Silva, 2015).

El estudio muestra que la microcuenca está contaminada por la descarga de aguas residuales domésticas recibidas de la comunidad cercana (Rodríguez y Silva, 2015). Además, los autores afirmaron que la parte alta de la microcuenca está más contaminada en la época seca que en la lluviosa porque hay una mayor depuración del agua debido al aumento del caudal que provoca la oxigenación del medio y la dilución de las especies químicas contaminantes.

El río La Paz en San Ramón se estudió en 2017 para evaluar sus aguas utilizando el índice BMWP. El estudio demostró que, en la parte alta de la cuenca, las aguas del río son de alta calidad. En contraste, en la parte baja de la cuenca, las aguas evidencian un deterioro de su calidad al haber una reducción en las especies de macroinvertebrados, lo que sugiere que el desarrollo urbanístico y la agricultura son los responsables (Rodríguez, 2017).

En el estudio también se concluyó que el cauce es viable para uso de riego, pero advierte que si se usa para consumo humano o animal es necesario monitorear los parámetros físicos y químicos como pH, oxígeno disuelto, dureza, concentración de sustancias disueltas como sulfatos, nitratos, así como llevar a cabo el tratamiento adecuado antes de su uso (Rodríguez, 2017).

La presente investigación plantea conocer el estado actual de las aguas del río La Paz en cuanto a calidad física y química y proporcionar una línea de la calidad del recurso hídrico superficial. Además, llevará a cabo la comparación entre la región aguas arriba alejada de centros urbanos y de actividades de agricultura con las regiones aguas abajo más expuesta a los residuos de las actividades humanas.

## **1.4. Objetivos**

### **1.4.1. Objetivo general**

- Caracterizar el estado actual de contaminación fluvial de la subcuenca del río La Paz, San Ramón, Alajuela, mediante la medición de parámetros físicos y químicos para el establecimiento de la calidad del agua.

### **1.4.2. Objetivos específicos**

1. Analizar los parámetros fisicoquímicos como indicadores ambientales, en el agua superficial durante la época lluviosa del año 2019, mediante mediciones *in situ* y de laboratorio.
2. Cuantificar la presencia de residuos de plaguicidas en el agua superficial durante la época lluviosa, mediante UPLC-MS/MS, con lo que se evidencien posibles contaminantes agroquímicos en las aguas del río La Paz.
3. Determinar, a partir de los indicadores ambientales cuantificados, el impacto de las actividades antropogénicas en la subcuenca del río La Paz.

## **Capítulo II. Marco teórico**

### **2.1. Cuencas, subcuencas y microcuencas**

El término cuenca hidrográfica implica otras dos definiciones: la subcuenca y la microcuenca. Una cuenca hidrográfica es el área que se encuentra drenada por uno o más ríos o quebradas, conectados de forma que sus aguas se descargan en una sola salida (Prieto, 2004). La subcuenca se define como la unidad de drenaje de menor tamaño de una cuenca que la alimenta y es parte de esta (Espinoza, 2017). La microcuenca es la unidad mínima territorial de drenaje de una cuenca que contribuye con el drenaje de la subcuenca (Espinoza, 2017). En la literatura se pueden encontrar las tres categorías de cuencas, estas son muy importantes debido a que de estas se explotan los recursos de tierra y agua.

### **2.2. El agua y sus contaminantes**

El agua es un recurso indispensable, ninguna de las necesidades básicas del ser humano como la alimentación, la salud, higiene, el trabajo y la vivienda es satisfecha sin este recurso (Prieto, 2004). Aunque el agua es una sustancia abundante en el planeta, la que se encuentra disponible para el uso humano es escasa: el 97 % es salada y se encuentra principalmente en los océanos, mientras que el 3 % restante de agua dulce (un 68.7 %) se encuentra en estado sólido en los glaciares (Pérez, 2014). Las aguas dulces superficiales que incluyen los ríos, pantanos y lagos representan solo un 0.9 % del 3 % de agua dulce del planeta (Pérez, 2014).

El porcentaje de agua dulce es muy escaso y existen varios factores que contaminan este recurso, debido a que la naturaleza singular del agua –su alta capacidad calórica, la polaridad de la molécula de agua a la asimetría, la formación de puentes de hidrógeno, las reacciones ácido base y su capacidad para participar o sostener reacciones redox– permite que sustancias muy variadas puedan ser disueltas en agua. Incluso sustancias no polares, como los hidrocarburos, pueden dispersarse en medios acuosos.

La contaminación del agua se define como la alteración de la composición del medio acuoso debido a la presencia de sustancias extrañas (Pérez, 2014). Estos productos extraños son muy variados, puede ser energía o materia que va desde moléculas inorgánicas y orgánicas hasta virus y microorganismos. Los principales tipos de contaminantes se resumen en el Cuadro 1.

*Cuadro 1. Principales tipos de contaminantes en el recurso hídrico*

<b>Contaminante</b>	<b>Ejemplos</b>
Materia en descomposición que al degradarse consume oxígeno	Material orgánico de plantas y animales
Agentes infecciosos	Bacterias, virus, esporas de hongos, nematodos
Nutrientes de plantas	Fertilizantes como los nitratos y los fosfatos
Sustancias químicas orgánicas	Solventes, plaguicidas, agentes tensoactivos
Sustancias inorgánicas	Ácidos provenientes de operaciones mineras, residuos de operaciones metalúrgicas
Sedimentos provenientes de la erosión del suelo	Cieno de arcilla en el lecho de corrientes
Sustancias radiactivas	Desechos de minería y radioisótopos usados
Energía (calor)	Agua de enfriamiento en plantas generadoras de electricidad, de instalaciones industriales o de servicio

Fuente: Pérez (2014).



Las aguas superficiales presentan una contaminación marcada por el vertido de aguas de actividades industriales y domésticas (Rodríguez *et al.*, 2016). En Costa Rica, la contaminación de los ríos es una realidad que se presenta por diferentes factores como el incremento y concentración de la población cerca de las cuencas, la insuficiente planificación urbanística e industrial, el mal uso de los suelos, la tala de árboles y el manejo inadecuado de los desechos agropecuarios, agrícolas, industriales y aguas domésticas (Rodríguez y Silva, 2015).

### **2.3. Calidad del agua**

El concepto de la calidad del agua es amplio. Sierra (2011) describe que para caracterizar los cuerpos de agua se toman en cuenta tres componentes: la hidrología, las características fisicoquímicas y la parte biológica. Estos componentes se monitorean para un análisis y evaluación completa de la calidad del agua.

Severiche *et al.* (2013) definen la calidad del agua como la medida en que está afectado el recurso por la concentración de elementos y sustancias producidas por procesos naturales y actividades humanas. Esta determinación de la calidad del agua se presenta por medio del análisis de varios indicadores de diferentes ámbitos y unidades en relación concentración-impacto (Rodríguez *et al.*, 2016). En ambas definiciones -la de Sierra y la de Severiche- se parte de los resultados de los análisis de la composición del agua para determinar la concentración de sustancias que se encuentran disueltas y la presencia de vida de organismos como los macroinvertebrados y los agentes infecciosos.

En cada país la organización competente plantea los estándares o criterios para evaluar y analizar la calidad del agua. Estos criterios varían según el uso que se le da al agua: consumo humano, agrícola, industrial para recreación o mantenimiento de la calidad ambiental para sostener un ecosistema acuático o terrestre (Severiche *et al.*, 2013). Estos análisis son regulares, ya que la calidad del agua es variable y temporal debido a la naturaleza de los cuerpos de agua y factores externos e internos (Sierra, 2011).

#### **2.4. Índices de calidad del agua**

Los índices de calidad del agua son herramientas estadísticas que permiten evaluar o estimar la calidad del recurso hídrico (Rubio *et al.*, 2014) y también se usan para el control de la contaminación (Rodríguez *et al.*, 2016). Este sistema es un método conocido comúnmente para expresar la calidad del agua que ofrece una simple, estable y reproducible unidad de medida que responde a los cambios en las características principales del agua (Rai *et al.*, 2012). Existen varios índices de calidad del agua que se calculan según diferentes parámetros de calidad físicos, químicos y microbiológicos. Entre los más comunes están:

- El índice de calidad del agua (ICA) lo propuso Diniusen 1970 y ha sido ampliamente usado y modificado. Contempla nueve parámetros fisicoquímicos y microbiológicos: pH, nitratos, fosfatos, cambio de la temperatura, turbidez, sólidos disueltos, coliformes fecales, demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y oxígeno disuelto (Aguirre *et al.*, 2013). Muchos países han desarrollado modificaciones al ICA para evaluar la calidad de los cuerpos de agua según las

condiciones del lugar (Rodríguez *et al.*, 2016).

- El ICA-NSF es una versión modificada propuesta por Brown de la Fundación de Sanidad Nacional de Estados Unidos. Este índice es el más usado en la valoración de aguas superficiales para consumo humano en el ámbito mundial y contempla todos los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos que se mencionaron con excepción del parámetro de DBO (Aguirre *et al.*, 2013).
- El Índice Holandés de Valoración de la calidad para los cuerpos de agua superficiales está en el decreto n.º 33903-Minae-S del Reglamento para la Evaluación y Clasificación de la Calidad de Cuerpos de Agua Superficiales. Se asigna un puntaje con la obtención de parámetros medidos como la DBO, el oxígeno disuelto (OD) y el nitrógeno amoniacal ( $\text{N-NH}_4^+$ ) (Rodríguez *et al.*, 2016). Aunque el reglamento especifica el uso de este índice, se establecen otras variables fisicoquímicas e indicadores biológicos como valores complementarios que se evalúan cuando el Ministerio de Ambiente y Energía de Costa Rica (Minae) lo considere necesario.
- Los índices bióticos son los que describen una información sobre la calidad biológica de los cuerpos de agua, el cual se conoce mundialmente como el índice BWMP (Biological Monitoring Working Party) (Aguirre *et al.*, 2013). Este bioindicador mide la cantidad de organismos en cada grupo: microorganismos, macrófitos, peces y macroinvertebrados acuáticos (Rodríguez, 2017), sobre todo, los macroinvertebrados que es el grupo más usado. Este tipo de índice se modifica

para adaptarse al país o región, en Costa Rica se usa el BWMP-CR modificado por Astorga *et al.* (Minae, 2007) que da un puntaje a cada familia de macroinvertebrado acuático según la sensibilidad a la contaminación que posee (Rodríguez, 2017). El BWMP no toma en cuenta la cantidad de organismos, sino la diversidad de ellos, es decir, se registra la presencia o ausencia de ciertos organismos en el cuerpo de agua.

## **2.5. Ensayos físicos, químicos y microbiológicos**

La determinación de la calidad del agua considera tanto aspectos hidrológicos como parámetros fisicoquímicos y biológicos. Los ensayos que se hacen para cada uno se especifican a continuación.

### **2.5.1. Características físicas del agua superficial**

La medición de los parámetros físicos permite conocer algunas características del agua (Chandrappa y Das, 2014). Por lo general, estos son ensayos relativamente rápidos y que se pueden llevar a cabo con equipo común de bajo costo:

- **Sólidos:** es la cantidad de material sólido que quedaría si se evapora el agua. Los sólidos son partículas arrancadas del suelo y descargadas al agua en conjunto con otros materiales que se encuentran suspendidos en el agua, en términos de masa es la mayor fuente de contaminación (Solano, 2011). El material sólido en el agua provoca turbiedad que, a la vez, dificulta la vida acuática de algunos organismos y el material arrastrado puede obstruir ríos, rellenar lagos y destruir ecosistemas

(Solano, 2011).

Usualmente, para llevar a cabo la determinación se usan procesos de sedimentación, filtración y secado. La medición es gravimétrica y se usan balanzas de gran precisión. Existen varias categorías: los sólidos totales (ST), los sólidos sedimentables, los sólidos disueltos (SD), los sólidos disueltos fijos (SDF), los sólidos disueltos volátiles (SDV), los sólidos suspendidos (SS) fijos (SSF) y variables (SSV) (Sierra, 2011).

- **Turbidez:** También llamada turbiedad. Es la medida de claridad de un líquido, la turbidez está contribuida por los sólidos suspendidos y la materia en estado coloidal en el agua (Chandrappa y Das, 2014). La mayoría de la turbidez en el agua superficial se debe a la erosión de sustancias coloidales como arcilla, arena, fragmentos de roca, microbios y otros (Sierra, 2011). Este parámetro se mide generalmente con un turbidímetro que es un fotómetro que mide la diferencia en la absorbancia entre un haz de luz incidente y otro ortogonal al anterior, la respuesta se mide en unidades de turbidez nefelométrica (NTU).
- **Temperatura:** la temperatura del agua superficial es menor que la del ambiente en condiciones naturales. La temperatura tiene un efecto directo en las reacciones y en la solubilidad de sustancias, tanto sólidos y líquidos como gases. La temperatura también afecta a otros parámetros físicos como la densidad y la viscosidad; además, influencia sobre las funciones biológicas de la biota acuáticas (Chandrappa y Das, 2014).

- Otros aspectos físicos de importancia en la determinación de la calidad del agua superficial son las propiedades organolépticas (como el color, el sabor y el olor), además de documentar la presencia de precipitados y la manifestación de burbujas. La densidad del agua y el índice de refracción también se usan.
- Algunas variables hidrológicas son relevantes, en particular, la estimación del caudal del río que permite conocer la cantidad de agua que circula por los diferentes puntos del cuerpo de agua (ICC [Instituto Privado de Investigación sobre Cambio Climático], 2017), esto permite convertir las concentraciones a flujo de materia.

### **2.5.2. Características químicas**

El agua en condiciones naturales contiene varias especies químicas debido a los equilibrios que ocurren en este medio y en la interfase con otros medios (atmósfera, sustrato rocoso, suelos, membranas biológicas). La contaminación agrega sustancias que normalmente no se encontrarían. Los parámetros químicos se dividen en dos clases:

- Indicadores como el pH, la alcalinidad y la acidez).
- Sustancias químicas (Sierra, 2011).

Los indicadores son los parámetros que se deben a reacciones o interacciones entre varias sustancias (Sierra, 2011):

- PH: es una medida de la cantidad de los iones de hidronio (protones) solvatados en el agua (Chandrappa y Das, 2014), que a través de una escala logarítmica del

0 al 14 hace referencia a la acidez y la basicidad de una disolución acuosa. Esta es una de las variables que más se toma en cuenta en los índices de calidad del agua para la supervisión y monitoreo del recurso hídrico (Rodríguez, 2016). No solo es una medida de los iones libre de hidronio, sino que define la capacidad de purificación de una corriente y, por ende, la cantidad de materia orgánica, además su influencia en la presencia de contaminantes (León *et al.*, 2014). Las aguas muy ácidas disuelven metales como el plomo, cobre o el zinc que ingeridos producen un efecto dañino en la salud (Pérez-López, 2016).

- Alcalinidad: es la capacidad que tiene el agua de neutralizar una disolución ácida y se debe a los hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos de los iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{NH}_4^+$ . Este parámetro se determina con una valoración con ácido y se expresa como mg/L de  $\text{CaCO}_3$  (Pérez-López, 2016).
- Conductividad eléctrica: es una consecuencia de la concentración total de electrolitos presentes como los iones de calcio, magnesio, sodio, potasio, bicarbonatos, cloruros y sulfatos cuyas disoluciones conducen la corriente eléctrica (Sierra, 2011). Esta medición se ve afectada por la temperatura, los gases presentes, el pH y el tiempo de disolución (Pérez-López, 2016). Un alto valor de conductividad indica que el agua presenta una gran cantidad de electrolitos, este exceso podría provenir de residuos industriales y aguas domésticas (Bolaños *et al.*, 2015).

En cuanto a las sustancias químicas presentes en el agua, se puede encontrar una gran

diversidad de especies de elementos y de compuestos químicos a la capacidad de disolver que posee el agua. La mayoría de estas sustancias aparecen naturalmente en el medio hasta cierto nivel de concentración. Solo se describirán las sustancias químicas de interés en este trabajo, porque la variedad de sustancias y compuestos químicos es muy amplia, sobre todo, si hay algún grado de contaminación. Se hará énfasis en el oxígeno, las especies en disolución de nitrógeno y fósforo, los cloruros y algunos elementos tóxicos como el arsénico, el cadmio, cromo y el plomo.

- Oxígeno disuelto (OD): esta variable es necesaria para la respiración de la biota acuática, así como de microorganismos aerobios (Rodríguez, 2016). De esta manera, se extrae energía de la oxidación de los alimentos para llevar a cabo las funciones vitales, por ejemplo, el crecimiento y la reproducción. La concentración de oxígeno disuelto (mg/L) en un cuerpo de agua superficial está en equilibrio químico con el oxígeno atmosférico y de la temperatura del agua, de la presión atmosférica, de la salinidad del medio, de la turbulencia del agua, de la presencia de sedimentos, de la materia orgánica en descomposición, de la fotosíntesis de las plantas y de la respiración de los organismos (Chandrappa y Das, 2014).

La temperatura desempeña un papel importante en la solubilidad del oxígeno en el agua, en general, la concentración de oxígeno disuelto debe ser mayor a 5 mg/L a temperatura ambiente para que sobrevivan las especies del medio (Lozano, 2013). El oxígeno disuelto es un indicador del estado de contaminación de un cuerpo de agua debido al efecto que tiene este parámetro en los procesos de



degradación y biodegradación de la materia orgánica (Lozano, 2013). Para medir este parámetro se utilizan equipos portátiles electroquímicos con una sonda polarográfica, la medición pueda hacerse *in situ* para evitar errores de que el gas escape del medio.

- Demanda bioquímica de oxígeno (DBO): es un parámetro que indica la cantidad de oxígeno que necesitan los microorganismos para degradar, oxidar y estabilizar la materia orgánica (Sierra, 2011). El ensayo más común es la DBO<sub>5</sub> que quiere decir 5 días en incubación a 20 °C. Este ensayo utiliza un sistema de 4 fases: latencia, crecimiento, crecimiento decreciente y respiración endógena (Scholz, 2016) y mide la cantidad de oxígeno consumido por los microorganismos del medio (Sierra, 2011). Este parámetro se utiliza usualmente en los sistemas de tratamiento de aguas residuales.
- Demanda química de oxígeno (DQO): mide la cantidad de materia orgánica presente en una muestra de agua. A diferencia de la DBO que usa organismos, en la DQO se refiere a los procesos de degradación y oxidación del material orgánico, debido al uso de sustancias químicas oxidantes (Sierra, 2011). La determinación de este parámetro se lleva a cabo con dicromato de potasio que en conjunto con una solución de ácido sulfúrico en ebullición y un catalizador oxidan la materia orgánica presente (Sierra, 2011). Durante el ensayo, se oxida tanto el material biodegradable como el no biodegradable, es decir, aquello que los microorganismos no metabolizaron en la prueba de DBO o que pueda ser tóxico

para estos (Scholz, 2016). Este ensayo se tarda 3 horas y se mide la cantidad de dicromato consumido que está relacionada estequiométricamente con la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar la materia orgánica (Sierra, 2011).

- Nitrógeno: es esencial para el crecimiento de plantas y algunas especies de biota acuática (Sierra, 2011). El nitrógeno total se compone de las formas de nitrógeno orgánico y el nitrógeno inorgánico que, según las condiciones de óxido reducción del medio, pueden ser: amoníaco, amonio, nitrito y nitrato. Las descargas de aguas residuales industriales y domésticas aumentan las concentraciones de nitrógeno en forma de nitrógeno amoniacal ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) (González, 2013).

El aumento de la concentración de estos compuestos provoca un crecimiento excesivo del fitoplacton y de los organismos vegetales, los cuales al morir y descomponerse consumen el oxígeno disuelto en los cuerpos de agua hasta niveles hipóxicos o anóxicos. Esto se llama eutrofización y en estas condiciones algunas especies propias del sitio no sobreviven (González, 2013), por este motivo, es un indicador de contaminación orgánica. En las aguas superficiales las concentraciones de nitrógeno amoniacal son menores que 0,2 mg/L, pero alcanzan hasta 2 mg N/L a 3 mg N/L (Sierra, 2011). Para determinar el nitrógeno se usa comúnmente el método Kjeldahl que cuantifica el nitrógeno en su estado de valencia trinegativo (reducido), con una valoración de la muestra usando una disolución de concentración conocida de ácido bórico.

- Fósforo: este elemento es esencial para el crecimiento de la biota, en especial al

crecimiento de algas. Como se describió en el párrafo anterior, la fertilización de las aguas con concentraciones excesivas de nutrientes como fósforo y nitrógeno produce eutrofización (Sierra, 2011). Ese aumento de nutrientes se puede deber al vertido de aguas residuales domésticas, industriales y de escorrentía, por lo que es otro elemento de contaminación (Sierra, 2011). El fósforo se presenta en disolución acuosa en las formas de ortofosfato, polifosfato y los fosfatos orgánicos. La concentración de fósforo en las aguas superficiales varía entre 0,005 mg/L y 0,020 mg/L (Sierra, 2011). Una de las técnicas de cuantificación es mediante cromatografía iónica que cuantifica los fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) que están en equilibrio ácido base. Se suele usar el símbolo P- $\text{PO}_4$  para indicar el fosfato que está como ortofosfato.

- Cloruros: son aniones de cloruro solvatado que vienen de la disolución de rocas y minerales, estos electrolitos se encuentran acompañados de cationes y si se evapora la disolución, precipitan como sales, es decir, cloruros de sodio, potasio, magnesio, sodio o calcio, entre otros (Pérez-López, 2016). En la formulación de muchos fertilizantes se pueden encontrar cloruros como el cloruro de potasio (Chandrappa y Das, 2014). Durante el tratamiento previo que se les da a las aguas para consumo humano se aplica un proceso de desinfección con el objetivo de destruir organismos patógenos en las fuentes de abastecimiento (González, 2011), el que se usa es el hipoclorito de sodio (cloro) como método de desinfección.

El cloro puede reaccionar con compuestos orgánicos y formar compuestos

clorados como las cloraminas y otras sustancias organocloradas que oxidan la materia y las paredes celulares de organismos. Además, la presencia del cloro y de otros elementos halógenos puede desembocar en la formación de subproductos tóxicos como los trihalometanos, ácidos halo acéticos y halógenos orgánicos disueltos que son potencialmente peligrosos hasta en concentraciones menores de 0,1 mg/L, con un impacto negativo en los ecosistemas (Osorio *et al.*, 2011).

- **Arsénico:** es un elemento que llega a los cuerpos de agua debido a la meteorización de rocas y los minerales, a través de los desechos industriales y hasta por deposición atmosférica (Chandrappa y Das, 2014). Cuando se ingiere por mucho tiempo este metaloide puede causar efectos adversos como cáncer, lesiones en la piel, enfermedades cardiovasculares, neurotoxicidad y diabetes (Chandrappa y Das, 2014). Lo recomendable en el agua de consumo humano es que la concentración de arsénico total sea menor a 5 µg/L para un criterio de calidad *excelente* o que la concentración sea entre 10 µg/L y 20 µg/L en aguas con un criterio de calidad *regular* en pozos y nacientes (Mora *et al.*, 2016).
- **Cadmio:** este elemento es uno de los contaminantes ambientales más comunes y se considera altamente tóxico para las plantas y los animales (Acosta y Montilla, 2011). La fuente de contaminación más frecuente de cadmio se debe a la elaboración de fertilizantes a partir de minerales de fosfato que se movilizan en aguas residuales o de riego. La concentración máxima permisible de este elemento en los cuerpos de agua para consumo humano es de 5 µg/L a 7 µg/L en Costa Rica

(Mora *et al.*, 2016).

- Cromo: se encuentra ampliamente presente en la corteza terrestre y se usa en diferentes aplicaciones como en la elaboración de pinturas, en fungicidas, en cerámicas, en el control de la corrosión del hierro, entre otras. Es un metal tóxico que en altas concentraciones provoca desórdenes gastrointestinales, convulsiones y muerte (Chandrappa y Das, 2014). Este elemento se puede cuantificar por medio de cromatografía iónica o con la técnica de espectrometría ultravioleta visible (UV-Vis).
- Plomo: puede provenir de aguas residuales industriales, agua de riego o la escorrentía que proviene de apilamientos minerales (Acosta y Montilla, 2011). La cantidad de plomo disuelto en agua depende del pH, de la dureza del agua, de la temperatura, de la presencia de cloro y del oxígeno disuelto (Chandrappa y Das, 2014). Este elemento presenta una alta toxicidad que provoca varios efectos en un organismo, como la afectación al sistema nervioso central, la infertilidad, algunas enfermedades cardiovasculares y, en el peor de los casos, la muerte cuando la exposición ha sido prolongada (Chandrappa y Das, 2014). En el país es recomendable que la concentración de plomo en agua sea menor a 5 µg/L.
- Otros metales: en el agua pueden encontrarse otros metales como hierro, manganeso, mercurio, selenio, zinc y cobre, este último es importante por el uso como fungicida del sulfato de cobre en los cultivos de café y cacao en el país (UNA, s. f.). La presencia de este elemento en las aguas superficiales y de

consumo debe ser mínima. Muchos de estos elementos metálicos se determinan con las técnicas de espectrofotometría de absorción atómica, espectrofotometría UV-vis, volumetría y por cromatografía iónica, entre otros.

Estos elementos se pueden encontrar en forma natural; el arsénico por movimientos orogénicos (Bolaños, 2016) y el cobre por procesos erosivos, por lo que son dos de los metales con mayor impacto ambiental (Rojas, 2018). El As es un elemento con una toxicidad acumulativa y el Cu provoca molestias gastrointestinales debido a su toxicidad, si este se encuentra presente en el agua en altas concentraciones (Bolaños, 2016).

### **2.5.3. Contaminación del agua por agroquímicos**

En la agricultura se emplea el 70 % de todos los suministros hídricos superficiales, ese porcentaje de agua se recicla en forma de agua superficial y subterránea que arrastra contaminantes. La agricultura es una de las causas de la contaminación del agua (FAO, s. f.), la cual se debe a la erosión del suelo y la disolución de los componentes de las formulaciones destinadas en los cultivos.

Según la FAO (2011) Costa Rica es el mayor consumidor de plaguicidas en el mundo por unidad de área, su uso excesivo provoca accidentes de contaminación química en los monocultivos de la región. La contaminación de los suministros de agua es consecuencia del uso de agroquímicos y causa pérdidas millonarias por el costo de llevar el recurso hídrico a los habitantes de las zonas afectadas donde el agua ya no es apta para el consumo humano (Chacón, 2018).

El uso de los agroquímicos y de los plaguicidas implica un riesgo eco toxicológico porque al adicionarse en exceso al ambiente causan efectos serios en el medio, pues una vez liberados al ambiente se distribuyen en diferentes reservorios del suelo, aire y la biota a través de una serie de equilibrios químicos. El uso de estos contaminantes en plantaciones de hortalizas, caña de azúcar, café, plantas ornamentales u otros, tiene repercusiones en peces, aves y mamíferos (organismos que no son el objetivo de uso de los plaguicidas) y sobre la salud humana (Orta, 2002). Se han documentado afectaciones como la esterilización, la supresión del sistema inmunitario, efectos teratogénicos e intergeneracionales y disrupciones endocrinas, entre otros impactos al metabolismo de los organismos (Orta, 2002).

El monitoreo continuo de la presencia de los plaguicidas en los cuerpos de agua es fundamental para encontrar los focos de contaminación y tomar acciones que atenúen el daño producido antes de que sea tarde. Para determinar los plaguicidas en agua se usan técnicas como la cromatografía de gases (GC-MS), la cromatografía líquida (UHPLC-MS/MS), la espectrometría masas (MS) y la extracción fase sólida (SPE), entre otras (Vargas y Saravia, 2013).

## **2.6. Impacto de la urbanización**

El aumento de la urbanización en las cuencas de los cuerpos de agua implica la contaminación del agua debido a la escorrentía de aguas pluviales que arrastran o disuelven a los contaminantes. El aumento de la densidad de población humana incrementa el uso de las tierras y aumenta la presión sobre el uso del recurso hídrico (Karamouz *et al.*, 2010). Por

lo general, los contaminantes del agua de las áreas urbanizadas se mueven a través del drenaje que termina vertiéndose directamente a los cuerpos de agua, algunas veces sin recibir ningún tratamiento previo (Karamouz *et al.*, 2010).

Los vertidos de aguas residuales, tanto domésticas como de agricultura, aumentan los niveles de nitratos y fosfatos en el medio, así como de metales y de otros contaminantes. Uno de los cambios más notorios en los cuerpos de agua debido al impacto urbanístico es la detección de tensoactivos en las aguas con detergentes no biodegradables y el vertido de aguas grises al alcantarillado (Chassoul y Rodríguez, 2018), en particular si hay ausencia de algún tratamiento a las aguas residuales.

La urbanización también provoca que patógenos como los coliformes fecales y otros organismos patógenos deterioren la calidad del agua (Araya y Calvo, 2017). La planificación inadecuada del uso del suelo implica no respetar los márgenes que protegen los cuerpos de aguas, ya que no solo contamina las aguas superficiales, sino también las subterráneas, así que se dificulta la captación de agua para consumo humano y se disminuyen los suministros del recurso.

La contaminación de las aguas superficiales es transitoria, gracias a la capacidad de autodepuración del agua que aumenta la oxigenación y la dilución de las especies químicas (Rodríguez y Silva, 2015). No obstante, si la contaminación continúa la calidad del agua decae cada vez más. Un monitoreo de las aguas superficiales y la mitigación de las fuentes locales de contaminación puede asegurar la protección del recurso hídrico de la zona y su sostenibilidad en el futuro.



### **Capítulo III. Marco metodológico**

#### **3.1. Descripción del área de estudio**

El estudio se llevó a cabo en el cauce del río La Paz, ubicado en los distritos de Piedades Norte y de Los Ángeles en el cantón de San Ramón, Alajuela, Costa Rica (Anexo 1). Se considera una subcuenca debido a que este río es uno de los afluentes de la cuenca del río Barranca. La zona tiene una gran cantidad de regiones boscosas y se encuentra a aproximadamente a 12 km de distancia de la ciudad de San Ramón. En esta zona, la frontera urbanística y la frontera agraria se han desplazado hacia la parte alta de la cuenca, en conjunto con el impacto de actividades agropecuarias cuyas aguas residuales son llevadas por escorrentía al cauce del río (Rodríguez, 2017).

En esta zona existen actividades agropecuarias y agrícolas como los cultivos de café, caña de azúcar, plantas ornamentales y hortalizas que son posibles focos de contaminación por agroquímicos (Rodríguez, 2017). En el 2017, el distrito de Piedades Norte tenía una población total de 8 927 habitantes (INEC, 2017) que se estableció en los poblados de la Esperanza, Bajo Zúñiga, Piedades Norte, La Paz y Bajos La Paz (Rodríguez, 2017).

##### **3.1.1. Zonas de muestreo**

Se realizaron 3 giras al área de estudio para la recolección de muestras durante los meses de mayo, agosto y octubre del año 2019 en época lluviosa. Esto con el objetivo de obtener un muestreo representativo en ese lapso. Se definieron 3 zonas de muestreo, con el

fin de incluir muestras en sitios ubicados antes (la parte más alta de la cuenca) y después de los asentamientos humanos para conseguir información sobre los cambios en el uso del suelo en el agua superficial, de forma similar a la metodología usada en el estudio de las aguas superficiales del cantón de San José (León *et al.*, 2014), a diferencia de que usaron 18 sitios de muestreo en la zona de San José.

Estas zonas se seleccionaron por su facilidad de acceso al cauce del río, con las condiciones aptas para la recolección de las muestras, medir el caudal y llevar a cabo las mediciones *in situ*. En el Cuadro 2 se describen las zonas de muestreo y también se observan en la Figura 1. Se realizaron 3 muestreos en las tres zonas en época lluviosa, con la finalidad de que se vea representado el impacto urbanístico, el uso intensivo de actividades agrícolas y procesos de escorrentía que puedan afectar la calidad del recurso hídrico en el río La Paz.

*Cuadro 2. Zonas de muestreo para la toma de muestras del río La Paz, San Ramón, Alajuela, Costa Rica*

<b>Zona de muestreo</b>	<b>Descripción de la zona de muestreo</b>	<b>Coordenadas geográficas CRTM05 y altura sobre el nivel del mar (s.n.m)</b>
1	En la parte alta de la subcuenca, en la Reserva Natural Roca de La Paz. Caracterizada por tener bosques primarios y secundarios, baja densidad poblacional y escasa actividad agropecuaria.	437410 E/1124938 N a una altura de 1245 m s.n.m.
2	Parte baja de la subcuenca del río La Paz, en La Esperanza, San Ramón. Tiene mayor densidad de población y con varias actividades agropecuarias.	446111 E/ 1120608 N a una altura de 1000 m s.n.m.
3	Donde finaliza la subcuenca, en la confluencia del río La Paz con el río Barranca (ver Figura 2). Es la zona más urbana en La Esperanza.	447463 E/1118931 N a una altura de 1000 m s.n.m.



*Figura 1.* Mapa de la subcuenca del río La Paz en el que se indican las zonas de muestreo

### 3.1.2. Medición del caudal del río

El caudal se midió el mismo día que la recolección de la muestra y de los parámetros *in situ*. Para medir el caudal se usó la metodología de Área Velocidad Subsuperficial con molinete o correntómetro según el Artículo 3 del Manual Técnico del Departamento de Aguas del Instituto Nacional Meteorológico (INM) (2004). Esta metodología es la más usada para aforar corrientes superficiales de agua. Se basa en la medición de la velocidad de la corriente en varios puntos de la sección transversal del cuerpo de agua.

Para calcular la sección transversal se midió el ancho del río y a cada 50 cm se midió la profundidad del río con un tubo graduado; la velocidad se midió con un molinete de hélice en cada sección que contabiliza el número de vueltas por unidad de tiempo (INM, 2004) (ver Anexo 2). Con los datos descritos se calculó el caudal utilizando la Ecuación 1, la suma de los caudales parciales representa el caudal total.

Ecuación 1. *Cálculo del caudal parcial*

$$Q = A \times v$$

Donde:

$Q$  = caudal (m<sup>3</sup>/s).

$A$  = área transversal del cauce (m<sup>2</sup>).

$v$  = velocidad media del cauce (m/s).

Fuente: ICC (Instituto Privado de Investigación sobre Cambio Climático) (2017).

### **3.2. Recolección de muestras de agua superficial**

Para la recolección de las muestras se siguió el procedimiento RUG-LQ-000 de *Muestreo simple de Aguas* (Bolaños *et al.*, 2012) basado en el manual de *Standard of Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2012). La toma de las muestras se hizo cercana al centro del río en la zona 1, mientras que en las otras dos zonas (zona 2 y zona 3) se hizo la toma en la ribera del río lo más cercano posible al centro de este, debido a la imposibilidad del recolectarlas en el centro del cuerpo de agua. La muestra se colectó a 10 cm de la superficie del agua en contracorriente.

Durante la recolección de las muestras se usaron guantes de nitrilo para evitar su contaminación, se evitó recolectar sedimentos del fondo del río y se enjuagó cada recipiente 3 veces antes de tomar la muestra a contracorriente. Cada recipiente se llenó hasta dejar una burbuja de aire de 2 cm a la altura total del envase. Todas las muestras se almacenaron en una hielera con hielo para transportarlas al laboratorio donde se almacenaron a 4 °C hasta el

momento del análisis. En cada zona se tomaron 4 muestras de agua que incluían:

- Una botella de polietileno de 1 L para el análisis de alcalinidad y en los ensayos de aniones y cationes. Esta botella se lavó previamente con agua ultrapura con una resistividad de 18,2 M $\Omega$ -cm.
- Dos botellas de vidrio, una de 1 L (para GC) y otra de 500 ml (para UPLC) lavada con jabón para cristalería de laboratorio en reposo por media hora, después enjuagado 3 veces con agua de cañería, 3 enjuagues con agua Tipo III (conductividad eléctrica de 4  $\mu$ S/cm) y 3 enjuagues con agua Mili Q. para el ensayo de residuos de agroquímicos.
- Una botella de polietileno para la determinación de elementos tóxicos. Esta botella se lavó con ácido nítrico al 10 % v/v, esta solución poseía un pH menor a 2. A estas muestras de agua recolectadas se les añadió un par de gotas de ácido nítrico concentrado a cada botella, con el fin de digerir toda la materia orgánica presente en la muestra. Con esto se asegura que la muestra puede almacenarse hasta por 6 meses antes de su análisis (APHA, 2017).

### **3.3. Medición de parámetros *in situ***

Los parámetros fisicoquímicos que se midieron en el campo fueron el oxígeno disuelto, conductividad, pH, temperatura, alcalinidad, turbidez, salinidad, entre otros.

### 3.3.1. Mediciones electroquímicas

En el campo se usó equipo multiparamétrico portátil de la marca Thermo Scientific Orion 5 Star del laboratorio de Geoquímica ECG-UCR, con tres sondas para medir los parámetros de oxígeno disuelto, conductividad, temperatura y pH. Cada medición requiere que el equipo se calibre previamente según las condiciones y procedimientos que indica el fabricante:

- La temperatura se calibra con una mezcla de agua con hielo.
- Para el pH se utilizan disoluciones *buffers* (disoluciones amortiguadoras) patrón de 4,01, de 7,00 y de 10,01 de la marca Thermo Scientific.
- La celda de conductividad tiene incorporado el sensor de temperatura y con ella se miden varios parámetros. En el caso de la conductividad eléctrica se calibra con una disolución 1413  $\mu\text{S}/\text{cm}$  de la marca Sartorius; los sólidos totales disueltos se calibran con una disolución patrón de 1,382 mg/L (ppm) marca Hanna Instruments HI7032. La salinidad se calibra con una disolución patrón de NaCl de 30 g/L) marca Hanna Instruments HI7081.
- El oxígeno disuelto se calibra a un porcentaje de saturación de 102.3 % en una atmósfera saturada de humedad. La sonda polarográfica debe estar polarizada por lo menos media hora antes, así que este parámetro se calibra en el campo a una salinidad de 0,0 ppt y a la presión atmosférica del lugar.

- El sensor barométrico se calibra en el laboratorio y se ajusta la medición al valor inmediato según el reporte de la estación meteorológica más cercana.

La medición se realizó al sumergir las sondas directamente en la corriente de agua. Si la lectura era muy inestable, se tomaba una muestra del agua en un *beaker* para llevar a cabo la medición.

Cuadro 3. *Condiciones del equipo multiparamétrico Thermo Scientific Orion 5 Star*

Condición	Valor
Precisión del pH	$\pm 0,002$
Precisión de la conductividad	$\pm 1$ o $0.01 \mu\text{S}/\text{cm}$ ,
Precisión de la salinidad	$\pm 0.1$ ppt
Precisión del oxígeno disuelto	$\pm 0.2$ mg/L
Precisión de TDS	$\pm 0.5 \%$ $\pm 1$ mg/L
Condición	Valor
Precisión de la temperatura	$\pm 0.1$ °C
Sonda de conductividad	K = 0,475
Sonda de oxígeno disuelto	083010MD, sonda polarográfica
Sonda de pH	Electrodo de vidrio

### 3.3.2. Turbidez

Para medir la turbidez o turbiedad del agua se usó un turbidímetro portátil de la marca HANNA HI 93414 del Laboratorio de Química del Recinto de Grecia, el equipo es un fotómetro que mide el cambio en la intensidad de la luz al pasar por una cubeta con la muestra. Este equipo se calibra en el campo con el kit portátil que trae cuatro estándares de turbidez: 0,01 NTU, 20 NTU, 100 NTU y 800 NTU. Se llenó una de las cubetas con tapa con el agua del río, con una toalla de papel se secaron las paredes de la cubeta para asegurar que

no tuviera gotas ni manchas, con el cuidado de no tocar las paredes de la cubeta de vidrio y se procedió a llevar a cabo la medición en el turbidímetro portátil. Las especificaciones del equipo se muestran en el Cuadro 4.

Cuadro 4. *Condiciones y especificaciones del medidor de turbidez portátil HANNA HI 93414*

Condición	Valor
Precisión	$\pm 2$ % de lectura más, 0,02 Unidades Nefelométricas de Turbidez (NTU)
Luz parásita	< 0,02 NTU
Detector de luz	Fotocélula de silicio
4 estándares de turbidez	<0,1 NTU y 15, 100 y 750 NTU

### 3.3.3. Sólidos disueltos totales y salinidad

Estos dos parámetros se midieron con el conductímetro portátil Sartorius pt-20 del Laboratorio de Química del Recinto de Grecia, siguiendo el procedimiento de Determinación de conductividad, salinidad, sólidos disueltos totales RUG-LQ-004 (Bolaños *et al.*, 2012). Las especificaciones del equipo se muestran en el Cuadro 5. Este equipo se calibró en el campo con un estándar de 1413  $\mu\text{S}/\text{cm}$  de la marca Sartorius como recomienda el fabricante.

Cuadro 5. *Condiciones del conductímetro portátil PT-20 marca Sartorius*

Condición	Valor
Energía	1.5 V baterías AA
Celda de conductividad	$K=1.0 \text{ cm}^{-1}$
Sensor de temperatura	PY-CL1
Precisión de la conductividad	0.01 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Exactitud de la conductividad	$\pm 0.5\%$
Precisión de la salinidad	0.1 ppt
Precisión de los sólidos totales disueltos	0.01 mg/L



#### 3.3.4. Alcalinidad

La alcalinidad se determinó volumétricamente. Se calculó la alcalinidad total a partir del procedimiento de Determinación de Alcalinidad RUG-LQ-006 del *Manual para Análisis de Agua Potable* (Bolaños *et al.*, 2012) que se basa en el método 2320 B de la medición de la alcalinidad según *Standards of Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2017).

En lugar de usar 3 indicadores se usaron 2, primero la fenolftaleína y después el anaranjado de metilo, la valoración se realizó con HCl 0,01M. Si con la adición de la fenolftaleína la muestra viraba a rosado se titulaba con HCl hasta desaparecer el viraje rosado, si no era así se anotaba como cero; después se agregaba el otro indicador y valorando con HCl hasta el viraje adecuado que fue de un color sutil de amarillo a anaranjado. El volumen que se usó para esta prueba fue de 50 ml de muestra en Erlenmeyer de 125 ml limpios.

El ensayo se hizo por triplicado, de manera que la diferencia del volumen consumido en cada una no fuera superior a la incertidumbre de la bureta. Se tomó el promedio como medida del valor central. De último se analizó un blanco de agua con una resistividad de 18,2 M $\Omega$ -cm con el propósito de restarle al resultado obtenido cualquier aporte presente en el agua desionizada.

### **3.4. Medición de parámetros *ex situ***

#### **3.4.1. Descripción del lugar de realización de análisis químicos**

Los ensayos químicos para determinar la concentración de los aniones, cationes, el arsénico y algunos metales tóxicos los llevó a cabo la autora del presente trabajo en el Laboratorio de Química A del Recinto de Grecia, Sede de Occidente de la Universidad de Costa Rica. Este laboratorio cuenta con un cromatógrafo de iones marca Thermo Scientific Dionex IC-5000, un espectrofotómetro de absorción atómica de la misma marca modelo ICE 3000 y un generador de hidruros de la marca Thermo Scientific VP1000.

La determinación de los análisis de residuos de agroquímicos a nivel de trazas se realizó en el Laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas (LAREP) que pertenece al Instituto Regional de Estudios en Sustancias Tóxicas (IRET) de la Universidad Nacional (UNA), el cual se encuentra en Heredia en la Escuela de Ciencias Biológicas de la UNA en el edificio de Química. El IRET-UNA es un centro de referencia regional en las temáticas de epidemiología y toxicología ambiental y ocupacional.

Este laboratorio cuenta con los estándares y reactivos necesarios para el análisis, además, tiene un equipo de cromatografía líquida de ultra rendimiento (por sus siglas en inglés UPLC) de marca Waters Acquity H-Class. Este posee un detector de masas-masas de marca Waters XEVO TQ-S Micro, acoplado a su sistema y un cromatógrafo de gases de la marca Agilent 7890<sup>a</sup> (ver Anexo 5).

Además, cuentan con un cromatógrafo de masas acoplado a un detector de masas de

la marca Agilent 5975C, en este se llevó a cabo un escaneo de todas las sustancias presentes en las muestras. Se contó con la colaboración y guía de las investigadoras Seiling Vargas Villalobos y de Adriana Esquivel Hernández del IRET-UNA para realizar el paso de cuantificación de las muestras en los equipos (Anexo 4).

#### **3.4.2. Determinación de arsénico mediante la técnica de espectroscopia de absorción atómica acoplada a generación de hidruros**

Se siguió el procedimiento validado de *Determinación de arsénico por generador de hidruros y AA*, código RUG-LQ-031 del Manual para análisis de agua potable (Bolaños *et al.*, 2012) validado por el Laboratorio de Química, del Recinto de Grecia. El análisis se llevó a cabo en el Laboratorio de Química A del Recinto de Grecia de la UCR, donde se preparó una curva de calibración de 0,005 mg/L (ppm) a 0,06 mg/L con un coeficiente de correlación mayor a 0,995 para asegurar la confiabilidad de los datos. Se utilizó la técnica de absorción atómica acoplada al generador de hidruros por su sensibilidad y especificidad para analizar ese elemento.

La curva se preparó a partir de una disolución estándar de arsénico de 0,2 µg/ml, formulada a partir del patrón certificado de As de 1000 µg/ml de la marca *J.T. Baker* para lograr su cuantificación en las muestras de agua. Todos los patrones contienen al menos 2 ml de ácido nítrico concentrado para que tanto los patrones como las muestras tengan la misma matriz en condiciones similares. Las muestras se inyectaron por duplicado y cada réplica se midió por triplicado, el programa del equipo calcula automáticamente un promedio de

respuesta.

Para obtener una respuesta óptima del instrumento el generador de hidruros requiere una solución de boro hidruro de sodio al 1 % en NaOH al 0.5 % (m/v) para la formación de hidruros. Se usó una celda en forma de *T* para analizar el elemento arsénico a una longitud de onda de 193,7 nm y se siguieron las condiciones descritas en el Cuadro 6.

*Cuadro 6. Condiciones espectrofotométricas para la determinación de arsénico en agua por generación de hidruros acoplado a la espectrofotometría de absorción atómica en el laboratorio del Recinto de Grecia de la UCR*

Condiciones del equipo de absorción atómica	
Técnica	Vapor
Lámpara específica	Cátodo hueco, arsénico
Corriente de la lámpara	75 %
Longitud de onda	193,7nm
Modo vapor	Calentamiento por llama
Flujo	1,0 ml/min
Combustible	Acetileno
Oxidante	Aire
Espera medida	50 s
Condiciones del Generador de Hidruros VP100	
Flujo gas transporte	200 ml/min
Velocidad bomba	40 revoluciones por minuto (rpm)

### 3.4.3. Determinación de hierro mediante la técnica de espectroscopia de absorción atómica

Para la determinación de hierro en las muestras de agua se siguió la metodología descrita en *Standard of Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017) para analizar metales en agua mediante la técnica de absorción atómica. Se llevó a cabo una curva de calibración de 0,05 mg/L a 1,6 mg/L. a partir de un patrón de Hierro de grado analítico de concentración de 1000 mg/L de hierro en HNO<sub>3</sub> al 2 % v/v, de la marca *Sigma Aldrich*. Se usó una lámpara de cátodo hueco para determinar hierro a una longitud de onda de 248,3 nm.

Las muestras se inyectaron por duplicado y cada réplica se midió por triplicado y el programa que controla el equipo calcula automáticamente un promedio de respuesta. Para asegurar la confiabilidad de los datos, se tenía como criterio de calidad que las curvas de este ensayo debían poseer un coeficiente de correlación mayor a 0,995 para ser aceptables. Los parámetros para su análisis en el equipo se observan en el Cuadro 7.

Cuadro 7. *Condiciones para la determinación de hierro por la técnica de absorción atómica*

Condición	Valor
Longitud de onda	248,3 nm
Corriente de lámpara	75 %
Rendija	0,2 nm
Tipo de llama	Aire/acetileno
Flujo combustible	0,9 ml/min
Tiempo toma de nebulizador	4 s

Condición	Valor
Lámpara	Cátodo hueco, hierro
Altura del mechero	7,0 mm

#### 3.4.4. Determinación de cobre mediante la técnica de absorción atómica

Para la determinación de cobre se siguió la metodología del libro de *Standard of Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017) para determinar elementos en agua mediante la técnica de espectroscopia de absorción atómica. Se preparó una curva de calibración de cobre en agua a partir de un patrón de grado analítico de concentración de 1000 mg/L de cobre en HNO<sub>3</sub> al 2 % v/v, de la marca *Sigma Aldrich*. La curva de calibración preparada consta de 7 patrones que van de 0,05 mg/L a 1,25 mg/L.

Se usó una lámpara de cátodo hueco para determinar cobre a una longitud de onda de 324,8 nm, los otros parámetros se describen en el Cuadro 8. Al igual que en el análisis de hierro y arsénico las muestras se inyectaron por duplicado y cada réplica se midió por triplicado y el programa del equipo calcula automáticamente un promedio de la respuesta.

Cuadro 8. *Condiciones para la determinación de cobre por la técnica de absorción atómica*

Condición	Valor
Longitud de onda	324,8 nm
Corriente de lámpara	75 %
Rendija	0,5 nm
Tipo de llama	Aire/acetileno
Flujo combustible	1,1 ml/min
Tiempo toma de nebulizador	4 s
Lámpara	Cátodo hueco, cobre

Condición	Valor
Altura del mechero	7 mm

### 3.4.5. Determinación de aniones y cationes en disolución por cromatografía iónica

La cuantificación de los iones mayores ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Na}^+$ ) en muestras de agua se llevó a cabo mediante la técnica de cromatografía iónica. Para determinar los aniones se siguió el procedimiento de *Determinación de aniones por cromatografía iónica* del código RUG-LQ-017 (Bolaños *et al.*, 2012), basado en el método 4110 de *Determination of anions by ion chromatography* del libro *Standard of Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017).

La determinación de aniones se llevó a cabo con una curva de calibración con 7 patrones a partir de una solución estándar combinada de la marca *Dionex Thermo Scientific*, los aniones de interés son a partir de una mezcla de  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  y  $\text{K}_2\text{SO}_4$  de grado analítico. Las concentraciones finales de las curvas de calibración preparadas tenían un rango que iba de 0,4 mg/L a 14,0 mg/L para los aniones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , mientras que para el  $\text{PO}_4^{3-}$  el rango de la curva de calibración iba de 0,8 mg/L a 28,0 mg/L.

Para cationes se siguió el procedimiento validado *Determinación de cationes por cromatografía iónica* código RUG-LQ-018 del Manual para análisis de agua potable (Bolaños *et al.*, 2012), basado igualmente en el libro *Standard of Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2012).

Para la determinación de cationes también se llevó a cabo una curva de calibración

de 7 patrones a partir de una solución combinada de la marca *Dionex Thermo Scientific* de grado analítico que resultaron en un ámbito de concentraciones de 0,4 ppm a 18,0 ppm de  $\text{Na}^+$ , 0,5 ppm a 22,5 ppm de  $\text{Mg}^+$  y de 1 ppm a 45 ppm de  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ . Las condiciones del equipo para determinar aniones y cationes se describen en el Cuadro 9. Estos 2 ensayos se realizaron en el Laboratorio de Química A del Recinto de Grecia de la UCR. En cada determinación de aniones y cationes las muestras fueron inyectadas por triplicado.

Cuadro 9. *Condiciones del cromatógrafo de iones para la determinación de aniones y cationes en muestras de agua*

Condición	Aniones	Cationes
<b>Columna</b>	Dionex IonPac™ As23, (4 x 250 mm)	Dionex IonPac™ CS12A (4 x 250 mm)
<b>Fase móvil</b>	4,5 mM $\text{Na}_2\text{CO}_3$ / 0,8 mM $\text{NaHCO}_3$	Ácido metasulfónico 20 mM
<b>Flujo</b>	1,0 ml/min	1,0 ml/min
<b>Temperatura</b>	30 °C	Ambiente
<b>Detector</b>	Conductividad suprimida	Conductividad suprimida
<b>Corriente</b>	25 mA	59 mA
<b>Volumen de inyección</b>	25 $\mu\text{L}$	25 $\mu\text{L}$
<b>Solución de almacenamiento</b>	100 mM $\text{Na}_2\text{CO}_3$	Fase móvil de ácido metasulfónico 20 mM
<b>Bomba</b>	Cuaternaria	n.º 2 Isocrática
<b>Presión</b>	< 2500 psi	< 4000 psi
<b>Supresor</b>	ASRS™ 300 4 mm	CSRS-4 mm



### 3.4.6. Carga contaminante del río

La carga de contaminantes (CC) se cuantificó al tomar en cuenta las concentraciones de los elementos analizados en mg/L y el caudal medido en cada zona de muestreo usando la Ecuación 2 para obtener la carga de contaminantes fisicoquímicos (Rojas, 2018).

Ecuación 2. *Fórmula para calcular la carga de contaminantes en g/s*

$$CC = Q \times Cn_x \times fc$$

Donde:

$Cn_x$ : Es la concentración del elemento analizado en mg/L.

$Q$ : caudal de la zona de muestreo m<sup>3</sup>/s.

$Fc$ : factor de conversión, en este caso se convierte en 1 para dar el resultado en g/s, pero para dar los resultados en kg/día se utiliza el factor de conversión de 0,347.

### 3.4.7. Cálculo de la dureza

La dureza se calculó a partir de las concentraciones de calcio y magnesio determinadas por cromatografía iónica, según la siguiente ecuación:

Ecuación 3. *Cálculo de la dureza del agua a partir de las concentraciones de los cationes mayoritarios Ca y Mg*

$$\text{Dureza (en mg/L como CaCO}_3\text{)} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \times \text{PMCaCO}_3}{\text{PMCa}} + \frac{[\text{Mg}^{2+}] \times \text{PMCaCO}_3}{\text{PMMg}}$$

Donde:

[Ca<sup>2+</sup>]: concentración de calcio en mg/L

PMCaCO<sub>3</sub>: masa molar del bicarbonato de calcio g/mol.

PMCa: masa molar del calcio g/mol.

[Mg<sup>2+</sup>]: concentración de magnesio en mg/L

PMMg: masa molar del magnesio en g/mol.

Fuente: Zhen Wu (2009).

### **3.5. Determinación de residuos de plaguicidas**

Estos ensayos se realizaron en el Laboratorio de Restos de Plaguicidas del Instituto Regional de Estudios en Sustancias Tóxicas de la Universidad Nacional (LAREP-IRET-UNA) con la supervisión de M. Sc. Seiling Vargas Villalobos. Se usaron las dos técnicas a continuación debido a la especificidad para determinar la presencia de diferentes plaguicidas en muestras de agua. La cuantificación se llevó a cabo con la medición de curvas de calibración que consisten en mezclas patrón de los plaguicidas de interés y que preparó previamente el personal del LAREP.

#### **3.5.1. Análisis de plaguicidas por la técnica de UPLC-MS/MS**

Para la identificación y cuantificación de residuos de plaguicidas se siguió el procedimiento validado de la *Determinación de plaguicidas en muestras de agua superficial mediante extracción con fase sólida y cromatografía líquida de ultra rendimiento con detector de masas (UPLC-MS/MS)* del LAREP. Este se basa en el método oficial del U.S.

*Environment Protection Agency (EPA) 540 Determination of Selected Organic Chemistry in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LS/MS/MS).*

La metodología para el análisis de residuos de plaguicidas por cromatografía líquida se muestra esquematizada en el Anexo 3, esta empieza con la extracción en fase sólida de los plaguicidas de la muestra de agua de 500 ml. Se usaron los cartuchos ISOLUTE ENV+ de 6 ml y 200 mg de relleno (la fase estacionaria del cartucho es un copolímero ideal para extraer analitos polares) acondicionados previamente. El acondicionamiento de los cartuchos se llevó a cabo con la elución por gravedad de 5 ml de acetato de etilo, después 10 ml de metanol en 2 porciones de 5 ml, 10 ml de agua ultrapura de 18,2 M $\Omega$ -cm y, por último, la adición de 5 ml de metanol hasta que se vea una capa fina de metanol que cubra la resina.

A través de la resina de los cartuchos se eluye la muestra gracias a un gradiente de presión y los compuestos orgánicos quedan adheridos, finalmente, se hacen 3 lavados con agua ultrapura de 18,2 M $\Omega$ -cm. Después de los lavados, los cartuchos se centrifugaron durante 2 min a 5000 rpm.

Después de la extracción en fase sólida los cartuchos se secan al vacío hasta que la resina vuelva a su color original; luego se lleva a cabo la elución con 5 ml de acetato de etilo y 5 ml de metanol en un tubo de ensayo con tapa esmerilada de vidrio de 10 ml pesado previamente. La elución es concentrada con una corriente de nitrógeno de alta pureza en un baño de agua tibia (que no sobrepase los 35 °C). Al quedar un volumen de 1 ml o 2 ml se añadió 1 ml de metanol con pipeta *pasteur*, se volvió a concentrar hasta tener un volumen de

una gota de muestra (unos 0,05 ml) y se disolvió en 500 µL de metanol/agua (40:60 v/v).

Los extractos concentrados en metanol/agua (40:60 v/v) se colocaron en viales etiquetados y se almacenó en refrigeración a 4 °C hasta el momento de la inyección en el cromatógrafo de líquidos. Las condiciones por seguir para la cuantificación de residuos de plaguicidas por medio de UPLC-MS/MS acoplado al detector espectrometría de masas son las que se muestran en el Cuadro 10.

*Cuadro 10. Condiciones cromatográficas para la determinación de residuos de plaguicidas en muestras de agua mediante la técnica de cromatografía líquida de ultra rendimiento acoplada con detector de masas en el LAREP de la Universidad Nacional*

<b>Condiciones en el UPLC</b>	
<b>Columna</b>	BEH C18 1,7 µm, 2,1 x 100 mm (Waters)
<b>Temperatura de la columna</b>	45 °C
<b>Fase móvil</b>	A= agua/metanol (95/5) con 0.1 % de ácido fórmico y 1 mM de acetato de amonio. B= metanol con 0.1 % de ácido fórmico y 1 mM de acetato de amonio
<b>Flujo</b>	0,4 ml/min
<b>Temperatura del automuestreador</b>	10 °C
<b>Volumen de inyección</b>	5 µL
<b>Condiciones en el MS/MS</b>	
<b>Gas de colisión</b>	Argón 99.995 %
<b>Gas de solvatación</b>	900 L/h
<b>Gas de nebulización y de cono</b>	Nitrógeno 150 L/h

Temperatura de la interfase	500 °C
Temperatura de la fuente	150 °C

### 3.5.2. Análisis de residuos de plaguicidas por la técnica de GC-MS/MS

Para la identificación y cuantificación de residuos de plaguicidas se siguió el procedimiento validado de la *Determinación de plaguicidas en muestras de agua superficial mediante extracción con fase sólida y cromatografía de gases con detector de masas (GC/MS)* del LAREP-IRET-UNA que se basa en el método oficial de la EPA 525.3 *Determination of semi volatile organic chemicals in drinking water by solid phase extraction and capillary column gas chromatography/ mass spectrometry (GC/MS)* y el artículo *A Multi-residue Method for the Analysis of Pesticides and Pesticide Degradation in Water Using HLB Solid-phase Extraction and Gas Chromatography–Ion Trap Mass Spectrometry* (Hladik, Smalling y Kuivila, 2008).

La metodología para el análisis de residuos de plaguicidas por cromatografía de gases es similar a la usada para cromatografía líquida que se muestra esquematizada en el Anexo 3. Se usó un volumen de 1 L de la muestra de agua y los mismos cartuchos de extracción en fase sólida ISOLUTE ENV+ 200 mg 6 ml acondicionados previamente como se describió en el apartado anterior. Se siguieron los mismos pasos, sin embargo, se implementaron algunos cambios como la elución que para este tipo de análisis se hizo con 10 ml de acetato de etilo en un tubo de ensayo con tapa esmerilada de vidrio de 10 ml pesado con anterioridad. La concentración se hizo igual que en el análisis por UPLC-MS/MS con un flujo de nitrógeno

de alta pureza en un baño de agua tibia ( $\leq 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Al quedar un volumen entre 1 ml o 2 ml se añadió 1 ml de isooctano calidad cromatografía de gases con pipeta pasteur, se volvió a concentrar hasta tener un volumen de una gota de muestra (0,05 ml) y se disolvió en 250  $\mu\text{L}$  de isooctano calidad cromatografía de gases. Los extractos concentrados en isooctano se trasvasaron a viales de 1,5 ml etiquetados y se almacenaron en refrigeración a  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta el momento de la inyección en el cromatógrafo de gases. Las condiciones para la cuantificación de residuos de plaguicidas por medio de cromatografía de gases acoplada al detector de espectrometría de masas se indican en el Cuadro 11.

*Cuadro 11. Condiciones para la determinación de residuos de plaguicidas en muestras de agua mediante la técnica de cromatografía de gases acoplada a detector de masas en el LAREP de la UNA*

Condiciones en el GC	
Columna	SGE BPX35 30 m X 0.25 mm x 0.25 $\mu\text{m}$
Programa de temperatura	80 $^{\circ}\text{C}$ (1 min), 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 180 $^{\circ}\text{C}$ (5 min), 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 200 $^{\circ}\text{C}$ , 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 300 $^{\circ}\text{C}$ 10 min.
Temperatura del inyector	230 $^{\circ}\text{C}$
Temperatura de la interfase	280 $^{\circ}\text{C}$
Gas de arrastre	Helio
Modo “splitless”	60 s
Volumen de inyección	2 $\mu\text{L}$

### **3.6. Análisis de la información de la caracterización del agua del río La Paz**

Se reunió la información obtenida en cada una de las técnicas analíticas y se graficó y analizó estadísticamente, se obtuvieron los promedios e incertidumbres. Se compararon las diferentes zonas de muestreo entre sí y entre los muestreos durante la época lluviosa del año 2019, con el objeto de identificar patrones, establecer el estado basal y señalar cambios significativos entre los parámetros. Asimismo, identificar los hallazgos más relevantes que pueden aportar a la toma de decisiones en la gestión de la subcuenca del río La Paz para mejorar la sostenibilidad de la calidad del recurso hídrico.

## Capítulo IV. Resultados

Los resultados de las mediciones, tanto *in situ* como *ex situ*, se muestran a continuación.

### 4.1. Valores de parámetros físicos y químicos de las mediciones *in situ* y *ex situ*

Los datos de los aforos realizados por el Mag. Rolando Mora Chinchilla y el Dr. Luis Artavia Meneses de la Escuela Centroamericana de Geología de la Universidad de Costa Rica se observan en el Cuadro 12, calculados con la Ecuación 1.

Cuadro 12. *Resultados de los aforos de los tres muestreos realizados en el río La Paz*

Muestreos	I	II	III
Ubicación	Reserva Natural Roca de La Paz	Puente sobre el río La Paz, ruta La Esperanza-Bajo Zúñiga	Antes de la confluencia del río La Paz con el Río Barranca
Coordenadas	-84°.574713 10°.172283	-84°.491706 10°.133699	-84°.479275 10°.119206
Fecha	16/04/2019	12/08/2019	01/10/2019
Aforo #1 [m <sup>3</sup> /s]	0,030	1,430	0,260
Aforo #2 [m <sup>3</sup> /s]	0,118	0,550	0,870
Aforo #3 [m <sup>3</sup> /s]	0,053	0,740	0,800

En cuanto a los parámetros físicos y químicos, se cuantificaron los resultados promedios de cada parámetro con su incertidumbre por muestreo; las muestras de agua superficial del río la Paz corresponden a la época lluviosa del año 2019. En el Cuadro 13 se muestran los resultados promedios, con sus incertidumbres y desviación estándar, durante el primer muestreo en el mes mayo (Muestreo I), en el Cuadro 14 para el mes agosto (Muestreo



II) y el Cuadro 15 para el mes octubre (Muestreo III) todos corresponden a la época lluviosa del año 2019 en la zona de estudio.

Sobre los resultados en el Muestreo I es importante destacar que las condiciones ambientales influyentes en la toma de muestra fueron procesos lluviosos previos al muestreo, incluso cuando el día del muestreo predominó un ambiente soleado. Las condiciones ambientales presentes durante los Muestreos II y III de agosto y octubre del 2019 fueron principalmente lluviosas.

Las zonas del río donde se colectaron las muestras se describen en el Cuadro 2 y la Figura 2. La zona 1 es la zona de muestreo río arriba, la cual presenta mayor proximidad con la naciente del río La Paz y toma de agua potable para los poblados cercanos. Por otro lado, las otras dos zonas (zona 2 y zona 3) corresponden a lo largo del cauce que se encuentra más cerca de la desembocadura de este río al entrar en contacto con el río Barranca.

Se usa la mediana (n=3). ND: No detectable. NR: No realizado (a). Valores límites admisibles del Reglamento para la Evaluación y Clasificación de Cuerpos de agua Superficiales Decreto n.º 33903-Minae-S (b). No afecta (c). No aparece. \*Aparece en el Decreto n.º 38924-S del Reglamento de calidad de agua potable.

Cuadro 13. *Resultados de los análisis físicos y químicos tomados en mayo 2019 en el río La Paz, San Ramón*

Parámetro	Incertidumbre	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Valor recomendable <sup>(a)</sup>
Temperatura (°C)	± 0,1	19,8	21,3	21,5	(b)
ph	± 0,01	6,13 ± 0,05	7,1 ± 0,2	7,2 ± 0,1	6,5-8,5

Parámetro	Incertidumbre	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Valor recomendable <sup>(a)</sup>
Conductividad eléctrica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	$\pm 0,1$	$43,5 \pm 0,1$	$47,80 \pm 0,01$	$53,3 \pm 0,1$	$<400^*$
Sólidos disueltos totales ( $\text{mg}/\text{L}$ )	$\pm 1$	21	23	26	$<250$
Salinidad ( $\text{g}/\text{L}$ )	$\pm 0,1$	0,0	0,0	0,0	(c)
Oxígeno disuelto ( $\text{mg}/\text{L}$ )	$\pm 0,2$	$8,5 \pm 0,1$	$8,2 \pm 0,1$	$8,1 \pm 0,1$	(c)
Porcentaje de saturación de oxígeno (%)	$\pm 1$	93	91	90	(c)
Turbidez (NTU)	$\pm 0,1$	$1,3 \pm 0,2$	$26,1 \pm 1,5$	$79,9 \pm 0,8$	$<25$
Alcalinidad total ( $\text{mg}/\text{L}$ $\text{CaCO}_3$ )	$\pm 0,3$	$17,0 \pm 0,3$	$23,9 \pm 0,3$	$30,7 \pm 0,3$	(c)
$\text{HCO}_3^-$ ( $\text{mg}/\text{L}$ )	$\pm 0,3$	10,1	14,4	18,7	(c)
$\text{Cl}^-$ ( $\text{mg}/\text{L}$ )	$\pm 0,1$	2,1	2,7	2,6	$<100$
$\text{NO}_2^-$ ( $\text{mg}/\text{L}$ )	$\pm 0,01$	$<0,54$	$<0,54$	$<0,54$	0,1 o 3,0*
$\text{NO}_3^-$ ( $\text{mg}/\text{L}$ )	$\pm 0,3$	1,3	2,0	2,1	$<5$
$\text{SO}_4^{2-}$ ( $\text{mg}/\text{L}$ )	$\pm 0,5$	8,0	5,4	5,2	$<150$
$\text{Na}^+$ ( $\text{mg}/\text{L}$ )	$\pm 0,02$	2,13	2,51	2,65	25-200*
$\text{K}^+$ ( $\text{mg}/\text{L}$ )	$\pm 0,06$	0,75	1,35	1,81	$<10^*$
$\text{Ca}^{2+}$ ( $\text{mg}/\text{L}$ )	$\pm 0,04$	4,53	4,50	5,01	100*
$\text{Mg}^{2+}$ ( $\text{mg}/\text{L}$ )	$\pm 0,02$	0,99	1,41	1,59	30, $<50^*$
Cu ( $\text{mg}/\text{L}$ )	$\pm 0,01$	ND	ND	ND	$<0,5$
As ( $\text{mg}/\text{L}$ )	$\pm 0,002$	ND	ND	ND	$<0,01$
Fe ( $\text{mg}/\text{L}$ )	NR	NR	NR	NR	$<0,2^*$

Se usa la mediana (n=3). ND: No detectable (a). Valores límites admisibles del Reglamento para la Evaluación y Clasificación de Cuerpos de agua Superficiales Decreto n.º 33903-Minae-S (b). No afecta (c). No aparece. \*Aparece en el Decreto n.º 38924-S del Reglamento de calidad de Agua Potable.

Cuadro 14. *Resultados de los análisis físicos y químicos durante el Muestreo II (agosto 2019) en el río La Paz, San Ramón*

Parámetro	Incertidumbre	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Valor recomendable (a)
Temperatura (°C)	± 0,1	18,8	20,8 ± 0,1	21,1 ± 0,1	(b)
pH	± 0,01	6,2 ± 0,3	6,38 ± 0,3	6,71 ± 0,06	6,5-8,5
Conductividad eléctrica (µS/cm)	± 0,1	36,6 ± 0,2	39,3 ± 0,06	46,6 ± 1	<400*
Sólidos disueltos totales (mg/L)	± 1	17,5 ± 0,1	19	23	<250
Salinidad (g/L)	± 0,1	0,0	0,0	0,0	(c)
Oxígeno disuelto (mg/L)	± 0,2	7,57 ± 0,04	7,9 ± 0,7	6,9 ± 0,3	(c)
Porcentaje de saturación de oxígeno (%)	± 1	95	103	88	(c)
Turbidez (NTU)	± 0,1	1,6 ± 0,3	6,7 ± 0,03	12,0 ± 0,4	<25
Alcalinidad total (mg/L CaCO <sub>3</sub> )	± 0,6	14,0 ± 0,2	25,3 ± 0,5	33,0 ± 0,3	(c)
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	± 0,3	8,6 ± 0,1	15,4 ± 0,3	20,1 ± 0,2	(c)
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	± 0,6	3,1 ± 0,4	12,9 ± 1,7	11,1 ± 5,5	<100
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	± 0,3	1,3 ± 0,2	1,7 ± 0,1	2,7 ± 0,4	<5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	± 0,2	7,6 ± 0,3	5,3 ± 0,1	6,9 ± 0,8	<150
Na <sup>+</sup> (mg/L)	± 0,7	2,3 ± 0,2	2,8 ± 0,02	2,7 ± 0,7	25-200*
K <sup>+</sup> (mg/L)	± 0,1	1,1 ± 0,1	0,7 ± 0,1	1,5 ± 0,1	<10*
Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	± 0,2	4,5 ± 0,6	4,4 ± 0,1	4,1 ± 1	100*
Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	± 0,2	1,2 ± 0,01	1,3 ± 0,02	1,4 ± 0,003	30, <50*
Cu (mg/L)	± 0,01	ND	ND	ND	<0,5
As (mg/L)	± 0,002	ND	ND	ND	<0,01
Fe (mg/L)	± 0,01	ND	0,10 ± 0,01	0,11 ± 0,01	<0,2*

Se usa la mediana (n=3). ND: No detectable (a). Valores límites admisibles del Reglamento para la Evaluación y Clasificación de Cuerpos de agua Superficiales Decreto n.º 33903-Minae-S (b). No afecta (c). No aparece. \*Aparece en el Decreto n.º 38924-S del

Reglamento de calidad de Agua Potable.

Cuadro 15. *Resultados de los análisis físicos y químicos tomados en octubre 2019 en el río La Paz, San Ramón*

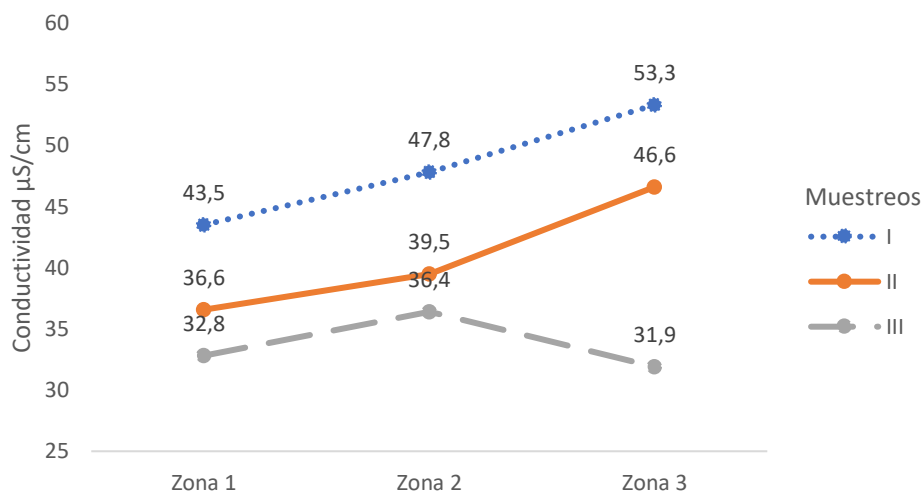
Parámetro	Incertidumbre	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Valor recomendable <sup>(a)</sup>
Temperatura (°C)	± 0,4	19,1 ± 0,2	21,2 ± 0,4	20,1 ± 0,2	(b)
pH	± 0,04	7,31 ± 0,02	6,28 ± 0,07	6,45 ± 0,02	6,5-8,5
Conductividad eléctrica (µS/cm)	± 0,01	32,8 ± 0,1	36,4 ± 3	31,9 ± 0,1	<400*
Sólidos Disueltos totales (mg/L)	± 0,4	16,4 ± 0,1	18,2 ± 2	15,9 ± 0,1	<250
Salinidad (g/L)	± 0,1	0,0	0,0	0,0	(c)
Oxígeno disuelto (mg/L)	± 0,2	7,9 ± 0,1	8,0 ± 0,01	8,0 ± 0,2	(c)
Porcentaje de saturación de oxígeno (%)	± 1	83	89	87	(c)
Turbidez (NTU)	± 0,1	1,5 ± 0,2	23,1 ± 0,2	52,1 ± 0,5	<25
Alcalinidad total (mg/L CaCO <sub>3</sub> )	± 0,6	15,8 ± 0,6	22,2 ± 0,6	17,9 ± 0,2	(c)
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	± 0,3	9,3 ± 0,4	13,8 ± 0,4	10,9 ± 0,1	(c)
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	± 0,3	1,46 ± 0,01	2,26 ± 0,04	2,4 ± 0,3	<100
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	± 0,3	0,90 ± 0,03	1,7 ± 0,001	2,29 ± 0,03	<5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	± 0,3	3,95 ± 0,03	2,6 ± 0,004	2,96 ± 0,01	<150
Na <sup>+</sup> (mg/L)	± 0,1	1,70 ± 0,02	1,5 ± 0,003	2,57 ± 0,02	25-200*
K <sup>+</sup> (mg/L)	± 0,1	0,7 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1	<10*
Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	± 0,6	2,07 ± 0,01	2,0 ± 0,4	2,76 ± 0,02	100*
Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	± 0,4	0,4 ± 0,2	0,8 ± 0,2	0,69 ± 0,05	30, <50*
Cu (mg/L)	± 0,01	ND	ND	ND	<0,5
As (mg/L)	± 0,002	ND	ND	ND	<0,01
Fe (mg/L)	± 0,01	ND	0,32 ± 0,01	0,38 ± 0,01	<0,2*

Durante el Muestreo I (mayo de 2019), en la zona 1 del río La Paz la temperatura del agua fue de 19,8 °C; las otras dos zonas de muestreo 2 y 3, a lo largo del cauce del río,

presentaron una variación de aumento de temperatura de 1,5 °C y 1,7 °C respectivamente. Ese comportamiento de aumento de temperatura también se presentó en el Muestreo II (agosto 2019) y Muestreo III (octubre 2019) para las mismas zonas.

El valor de pH se mantuvo en un ámbito entre 6 y 7 en las 3 zonas de los diferentes muestreos. El Muestreo I y II presentó un aumento paulatino del pH desde la zona 1 a la zona 3, pero en el Muestreo III el pH disminuyó de 7,31 en la zona 1 a 6,45 en la zona 3 con una desviación estándar de 0,02 en ambas mediciones.

Con respecto a la conductividad eléctrica, el menor valor se midió en la zona 3 del Muestreo III con  $(31,9 \pm 0,1) \mu\text{S/cm}$ , mientras que el mayor valor fue en la zona 3 del Muestreo I con  $(53,3 \pm 0,1) \mu\text{S/cm}$ . El comportamiento registrado en la conductividad eléctrica en el río La Paz se observa en la Figura 2.



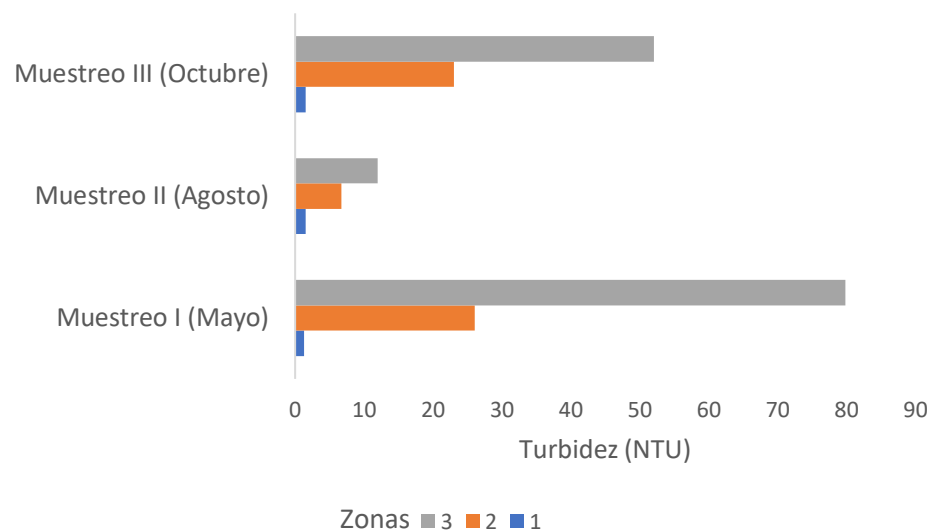
*Figura 2.* Variación de la conductividad eléctrica del agua en las tres zonas para los Muestreos I, II y III

Con respecto a los sólidos disueltos totales, el menor valor obtenido fue de  $(15,9 \pm 0,1)$  mg/L en la zona 3 del Muestreo III, mientras que el valor más alto fue de 26 mg/L en la zona 3 del Muestreo I. En todos los muestreos y en todas las zonas la salinidad encontrada fue menor al límite de detección de 0,01 g/L del equipo portátil.

El promedio de oxígeno disuelto en los tres muestreos fue de 7,9 mg/L con una desviación estándar de 0,5 mg/L, tuvo un mínimo de  $(6,9 \pm 0,3)$  mg/L en el Muestreo II en la zona 3 y un máximo de  $(8,5 \pm 0,1)$  mg/L en la zona 1 del Muestreo. En cuanto al porcentaje de saturación en el Muestreo I presentó valores en un rango de 90 % a 93 %, en el Muestreo II va de 88 % a 103 % y para el Muestreo III va de 83 % a 87 %.

La turbidez en unidades nefelométricas (NTU) presenta un aumento paulatino a lo largo del río como se observa en la Figura 3. La alcalinidad total en los 3 muestreos denota

valores mínimos y máximos que se cuantificaron en el Muestreo II se obtuvo  $(14,0 \pm 0,2)$  mg/L y  $(33,0 \pm 0,3)$  mg/L de  $\text{CaCO}_3$  para la zona 1 y la zona 3 respectivamente. La concentración del anión bicarbonato se calculó a partir del volumen consumido de HCl de 0,01 mol/L en la prueba de alcalinidad que dio como resultado valores de hasta 20,1 mg/L de  $\text{HCO}_3^-$  en el Muestreo II en la zona 3.

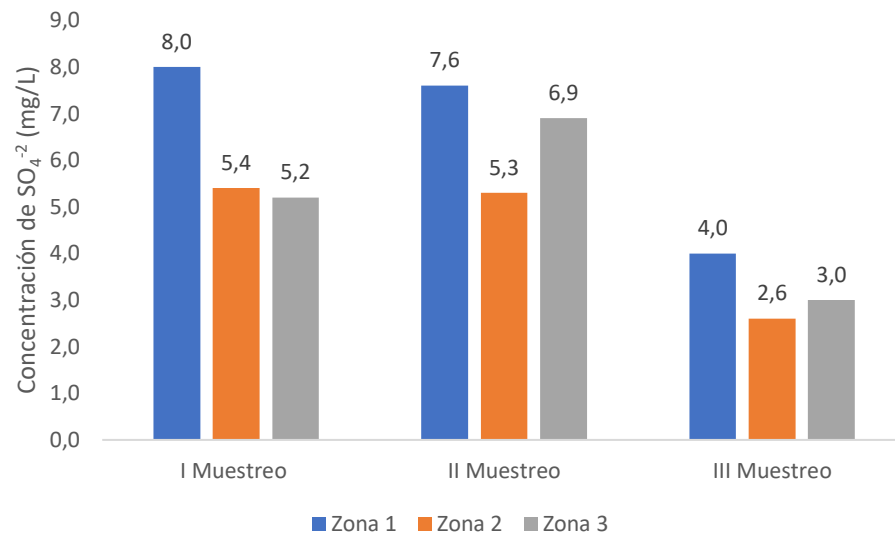


*Figura 3.* Variación de la turbidez del agua obtenida en el Muestreo I (mayo), Muestreo II (agosto) y Muestreo III (octubre) en el río La Paz

Entre los resultados de aniones el anión cloruro se mantuvo en un ámbito de 1,5 mg/L y 2,7 mg/L en el Muestreo I y III. En el Muestreo II, la concentración de cloruros alcanzó un nivel máximo de 12,9 mg/L con una desviación estándar de 1,7 mg/L en la zona 2.

La presencia de nitritos fue menor al límite de detección en las zonas de muestreo. En el caso del nitrato, el valor mínimo encontrado fue de 0,9 mg/L con una desviación estándar de 0,03 mg/L en la zona 1 del Muestreo III y el valor máximo encontrado fue en el Muestreo

II con un valor de  $(2,7 \pm 0,4)$  mg/L en la zona 3. La concentración de sulfatos determinada tuvo un comportamiento similar en los 3 muestreos, con una ligera disminución a lo largo del río según se observa en la Figura 4.



*Figura 4.* Variación de la concentración del anión sulfato en los tres muestreos en el río La Paz en los meses de mayo, agosto y octubre de 2019

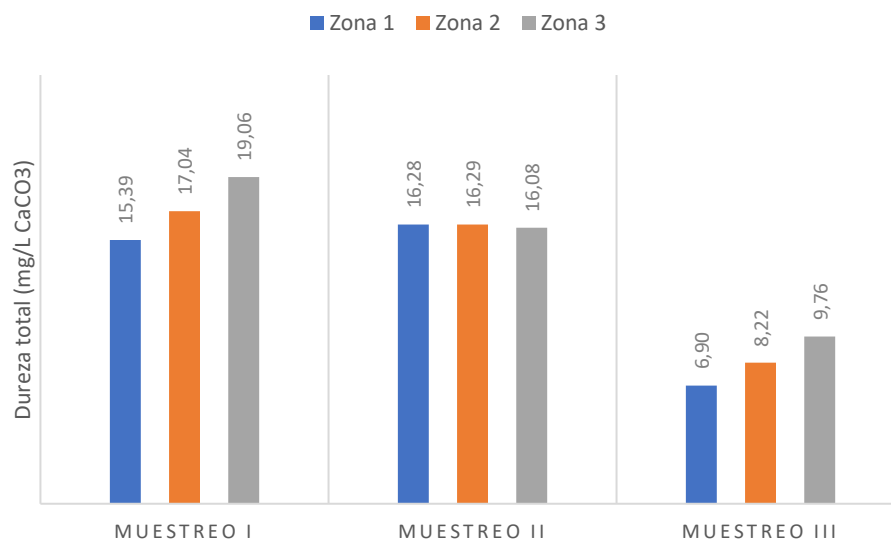
De los cationes analizados el calcio fue el de mayor cantidad con un máximo de  $(5,01 \pm 0,04)$  mg/L en la zona 3 del Muestreo I. El calcio en el Muestreo I y II obtuvo valores similares, mientras que en el Muestreo III sus concentraciones fueron bajas, con un máximo de 2,8 mg/L con una desviación estándar de 0,02 mg/L en la zona 3.

El sodio presentó como valor promedio global de 2,3 mg/L con una desviación estándar de 0,5 mg/L, en todos los muestreos, incluso así, presenta un pequeño aumento conforme a lo largo del río. El valor máximo determinado fue de  $(2,8 \pm 0,7)$  mg/L con una desviación estándar de 0,02 mg/L en la Zona 2 del Muestreo II.



El potasio también presentó un crecimiento paulatino río abajo con un valor mínimo de  $(0,7 \pm 0,1)$  mg/L en la zona 2 del Muestreo II y la zona 1 del Muestreo III y un valor máximo de  $(1,81 \pm 0,06)$  mg/L en la zona 3 del Muestreo I. En cuanto al magnesio, durante el Muestreo I y Muestreo II se observaron valores de hasta 1,5 mg/L de magnesio en las muestras de agua en la zona 3, pero en el Muestreo III los valores son muy bajos con concentraciones de 0,4 mg/L y 0,8 mg/L en la zona 1 y zona 2 respectivamente.

Se calculó la dureza total como la suma de los iones de magnesio y calcio en su forma carbonatada en mg/L usando la Ecuación 3. Los resultados se detallan en el gráfico de la Figura 5, en la que el valor máximo que se obtuvo fue de 19,06 mg/L de  $\text{CaCO}_3$  en el Muestreo I y una mínima de 6,90 mg/L en el Muestreo III. En el Muestreo III se observa una reducción significativa de la dureza total con respecto al Muestreo I y Muestreo II.



*Figura 5. Variación de la dureza total (mg/L de CaCO<sub>3</sub>) en el río La Paz, San Ramón, durante los meses de mayo (Muestreo I), agosto (Muestreo II) y octubre (Muestreo III)*

Los elementos tóxicos analizados fueron el arsénico, el cobre y el hierro, sin embargo, solo el hierro se encontró presente por encima del límite de detección en las muestras de agua del río La Paz. En el Muestreo II se obtuvieron valores de 0,10 mg/L y 0,11 mg/L de Fe en la zona 2 y la zona 3, mientras que en el Muestreo III se obtuvieron concentraciones de 0,32 mg/L y 0,38 mg/L.

#### **4.1.1. Datos de los aforos y flujos de elementos analizados en el laboratorio**

Los aforos del cauce en las zonas de muestreo se presentan en el Cuadro 12, con este caudal se puede estimar el flujo de materia o elementos que pasa en una zona en un momento en específico (Lassaletta, 2007). Se le conoce como cargas de contaminación y se puede presentar en unidades de mg/s o kg/día al multiplicar el aforo por la concentración cuantificada en mg/L, para este cálculo se usó la Ecuación 2. En el Cuadro 16 se muestran

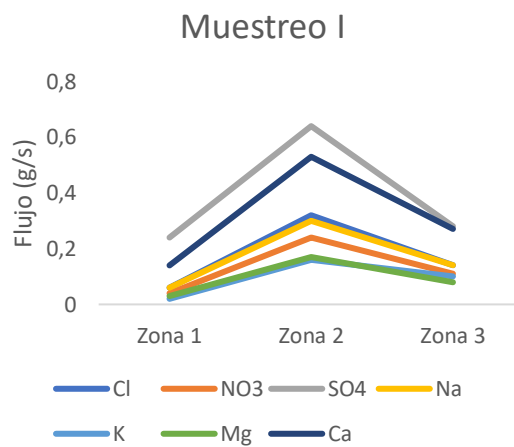
las cargas de contaminantes fisicoquímicos en unidades de masa por segundo (g/s) obtenidas de los resultados de los aniones, cationes y metales en mg/L, mientras que en la Figura 6 se observa la gráfica de líneas con las cargas de elementos cuantificados en g/s del Cuadro 15.

Los sulfatos alcanzan un flujo máximo de carga de 10,83 g/s en la zona 1 debido a que el caudal del Muestreo II en esa zona es mayor que en todos los muestreos. Otro elemento que se mueve en mayor cantidad en el río son los cloruros, estos alcanzan una velocidad de 8,19 g/s en la zona 3 del Muestreo II. En cuanto a la carga de elementos tóxicos, el hierro encontrado alcanza una carga máxima de 0,31 g/s en la zona 3 del Muestreo III y una mínima de 0,06 g/s en la zona 2 del Muestreo III.

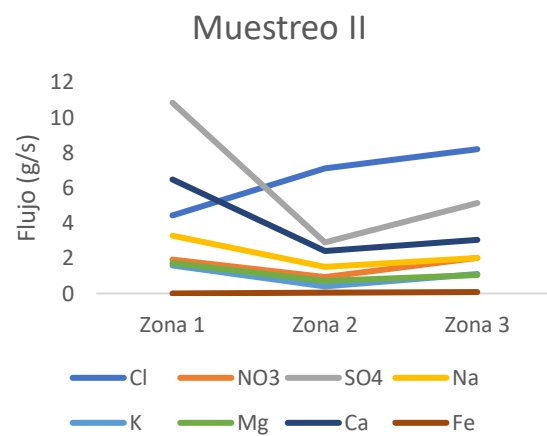
**Cuadro 16. Carga de contaminantes en (g/s) en el río La Paz por zonas y muestreos**

(-) concentraciones menores al límite de cuantificación de 0,01mg/L de Fe

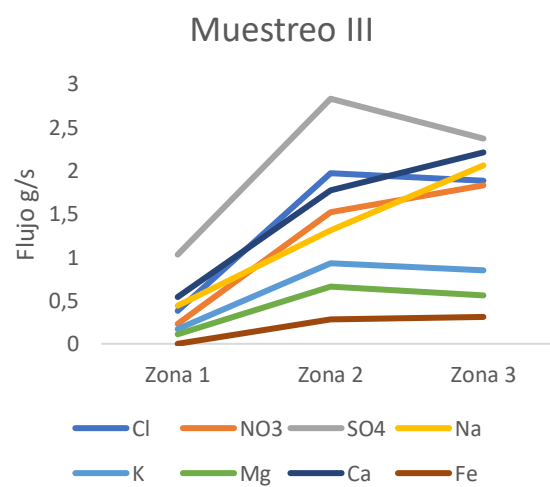
<b>Muestreo</b>	<b>Zonas</b>	<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup></b>	<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>K<sup>+</sup></b>	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>Fe</b>
<b>I</b>	<b>1</b>	0,06	0,04	0,24	0,06	0,02	0,03	0,14	-
	<b>2</b>	0,32	0,24	0,64	0,30	0,16	0,17	0,53	-
	<b>3</b>	0,14	0,11	0,28	0,14	0,10	0,08	0,27	-
<b>II</b>	<b>1</b>	4,43	1,91	10,83	3,28	1,59	1,72	6,47	-
	<b>2</b>	7,09	0,93	2,90	1,51	0,40	0,71	2,41	0,06
	<b>3</b>	8,19	2,02	5,12	2,00	1,11	1,05	3,04	0,08
<b>III</b>	<b>1</b>	0,38	0,23	1,03	0,44	0,17	0,11	0,54	-
	<b>2</b>	1,97	1,52	2,83	1,31	0,93	0,66	1,77	0,28
	<b>3</b>	1,88	1,83	2,37	2,06	0,85	0,56	2,21	0,31



A)



B)



C)

*Figura 6. Cargas de contaminantes en g/s obtenidas del Cuadro 16 por zonas de muestreo.  
A) Muestreo I B) Muestreo II C) Muestreo III*

#### 4.2. Residuos de plaguicidas detectados por las técnicas de UPLC-MS/MS y GC-MS/MS

Al usar las dos técnicas se rastrearon al menos 70 diferentes plaguicidas, de los cuales solo se obtuvieron los residuos de plaguicidas que se detallan en el Cuadro 17. El informe de resultados de estos análisis se detalla en el Anexo 4. Además, 5 de los componentes encontrados se mantuvieron entre los límites de cuantificación de los métodos de UPLC-MS/MS y en GC-MS/MS, en cuanto a los demás, sus concentraciones fueron a nivel de trazas en las muestras del río La Paz (ver Anexo 4).

*Cuadro 17. Residuos de plaguicidas encontrados en las muestras de agua del río La Paz, realizadas en el LAREP mediante las técnicas de UPLC-MS/MS y GC-MS/MS*

T: Trazas

Zona 1: Alto del cauce

Zonas 2 y 3: A lo largo del cauce.

LC: límite de cuantificación.

Componente	Muestreo	Zonas	LC (µg/L)	Concentración (µg/L)
Carbaril	I	1	0,2	T
Clorpirifos	I	1	0,05	T
	II	3		T
Clorotalonil	I	3	0,05	T
	II	2 y 3		T
	III	2		0,07
Diuron	I	3	0,1	T
	III	3		T
Hexazinona	I	3	0,05	0,06
	II	2 y 3		T
	III	3		T
Imidacloprid	I	1	0,05	T

Componente	Muestreo	Zonas	LC (µg/L)	Concentración (µg/L)
Imidacloprid	III	2	0,05	0,05
Metalaxil	III	2	0,1	0,1
Terbacil	I	1	0,05	T
Triadimefon	I	1	0,1	T
Triazofos	II	1	0,05	T
Cafeína	I	3	0,05	0,29
	II	1, 2 y 3		T
	III	1, 2 y 3		T, 0,07 y T

#### **4.3. Impacto de la urbanización y actividades antropogénicas a partir de indicadores ambientales que afectan la calidad del agua**

Borderías y Muguruza (2014) definen que un indicador ambiental es una variable o la suma de estas que proporciona información concisa sobre un fenómeno ambiental complejo que permite conocer, evaluar e informar el estado de la calidad ambiental. Con el objeto de definir estos indicadores en este proyecto, se resumió información de la siguiente manera:

- La longitud total del cauce es de 19,7 km con un área total de 39,44 km<sup>2</sup>.
- El distrito de Piedades Norte posee una población aproximada de 8927 habitantes (INEC, 2017).
- Solo el cantón de San Ramón posee al menos un total de 2650 fincas agrícolas (INEC, 2015), de las cuales en los poblados de Bajos la Paz y Bajos Zúñiga se dedican a la producción de caña de azúcar, ganadería, producción de café y

hortalizas (Rodríguez, 2017).

- Según el INEC (2015), en San Ramón son más de 4000 hectáreas que se usan para el cultivo del café y de 350 a menos de 5000 hectáreas se usan para la producción de caña de azúcar. La totalidad de las fincas en San Ramón usa algún tipo de fertilizante o agroquímico como insecticidas y fungicidas.

Con respecto a los parámetros físicos y químicos analizados se explicará en el Capítulo V (Discusión) su efecto como indicadores de contaminación ambiental sobre la calidad del agua en el río la Paz, San Ramón.

## **Capítulo V. Discusión**

Los diferentes indicadores o parámetros físicos y químicos cuantificados (Cuadros 13, 14 y 15) muestran un aumento paulatino al pasar de la zona 1, que es la parte alta del cauce muy cerca de la naciente, a las zonas 2 y 3 donde pasa a través de los poblados para unirse al cauce del río Barranca. Esto muestra que hay un cambio en la condición química del río la Paz.

En cuanto a la calidad del agua de un río, esta se compara los resultados de un parámetro específico con los valores límites del parámetro en reglamentos o estatutos sobre calidad de aguas, tanto superficiales como agua potable. También al comparar resultados de investigaciones con datos de toxicidad o la medición de parámetros similares a los del presente estudio. A continuación, se analizará cada parámetro y su comportamiento al pasar de la parte alta del cauce hasta el término del río al unirse al cauce del río Barranca.

### **5.1. Temperatura**

Los parámetros analizados en los tres muestreos (ver Cuadros 12, 13 y 14) denotan que la temperatura no sobrepasa los 21 °C. Según el Reglamento para la evaluación y clasificación de la calidad de cuerpo de aguas superficiales, la temperatura es un parámetro complementario que no debe afectar el uso que quiera darse al cuerpo de agua superficial (Ministerio de Ambiente y Energía, 2007).

Sin embargo, según los criterios de calidad para potabilización en aguas de pozo y



nacientes de Costa Rica, la temperatura que se encuentra entre 18 °C a 25 °C presenta una buena calidad microbiológica y fisicoquímica (Mora *et al.*, 2016). Por lo tanto, los datos de este estudio muestran que la temperatura es normal y no presenta cambios significativos. La temperatura del agua afecta la solubilidad de los gases en el medio, por lo que a mayor temperatura decrece esta condición.

Al comparar los resultados de la investigación de Rodríguez (2017) en el río La Paz de San Ramón, la menor temperatura promedio en ese trabajo fue de 14 °C y la mayor de 16 °C, tomadas en los meses de enero y febrero del año 2017. Las temperaturas del estudio de Rodríguez son bajas comparadas a los resultados de este trabajo, lo que puede deberse a que se midieron en horas de la mañana de 8:00 a. m. a 10:00 a. m. y que los muestreos fueron en meses secos y no en época lluviosa, como es el caso del presente estudio.

Por otra parte, cuando hay precipitaciones se produce un incremento de materia orgánica a lo largo del cauce que provoca, a la vez, que la condición natural depurativa del río incremente la temperatura de este de forma normal. Por consiguiente, se descarta que sea por algún factor antropogénico específico.

## **5.2. Potencial de Hidrógeno (pH)**

Como se mostró en los Cuadros 13 y 14 el parámetro de pH presenta un incremento paulatino en los Muestreos I y II al pasar de la zona 1 a la zona 3. Esta variación en el valor del pH posiblemente obedece a la existencia de procesos de degradación propios de la biosfera que se dan a lo largo de la cuenca (Bolaños *et al.*, 2015); debido a procesos erosivos

proprios que ocurren en la ribera que provocan el arrastre por escorrentía de sales, nutrientes y materia orgánica en degradación que afectan su valor. El mismo fenómeno ocurre con la cuantificación de la conductividad, debido a la disolución de sales y disociación de iones en el agua.

Según los criterios de calidad para potabilización en aguas de pozo y nacientes, el pH obtenido indicaría una buena calidad fisicoquímica al encontrarse dentro del rango de 6,0 a 7,5 (Mora *et al.*, 2016). Además, Rodríguez y Silva (2015) mencionan que el intervalo de 6,5 a 8,5 de potencial de hidrógeno en el agua permite el desarrollo de los sistemas biológicos el cual no es sobrepasado en ninguno de los muestreos. Esto demuestra que el pH del río La Paz es adecuado tanto para el ecosistema acuático, así como para el uso de toma de agua potable.

En el Muestreo III, en la zona 1 se obtuvo un pH promedio de 7,31 que indicaría un excelente valor de calidad fisicoquímico del agua, el cual adecuado para uso de agua potable, si los demás parámetros fisicoquímicos y microbiológicos fueran los óptimos (Mora *et al.*, 2016). La zona 1 es una fuente de agua potable que se lleva a la ciudad de San Ramón y pueblos vecinos, por lo que debe tener un adecuado valor de pH. Como se observa en el Cuadro 15 del Muestreo III, se obtuvieron datos atípicos, ya que hay un descenso de la medida del pH al pasar de la zona 1 a las zonas 2 y 3, situación que se le atribuye a los fuertes aguaceros que se presentaron los días en que se tomaron las muestras en estos sitios.

El pH normalmente disminuye por el aumento paulatino de dióxido de carbono gaseoso liberado por la degradación de materia orgánica, este gas por equilibrio químico se

disuelve en agua y produce el ion carbonato. Estas sustancias provenientes de los procesos microbiológicos oxidativos provocan, de manera natural, una ligera acidificación conforme avanza el cauce en la cuenca. Además, cabe destacar que el agua de lluvia es hasta 10 veces más ácida que el agua superficial, debido a su interacción con los gases atmosféricos (Bolaños *et al.*, 2015).

### **5.3. Conductividad eléctrica**

La conductividad eléctrica en los 3 muestreos presentó valores que se encuentran en un ámbito de 32  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 53  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Estos valores son normales en aguas dulces naturales, ya que en la mayoría de estos cuerpos de agua dulce la conductividad se encuentra de los 10  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a los 350  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Beita, 2008). Según los criterios de potabilización, al no superar los 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$  de conductividad se considera que las aguas del río La Paz poseen una excelente calidad fisicoquímica (Mora *et al.*, 2016).

El ligero descenso en el pH que se determinó en el río propicia una mayor solubilidad de sales inorgánicas presentes en su fondo. También se suman los iones resultantes de los procesos de degradación orgánica, pérdida de suelo por procesos erosivos relacionados posiblemente con actividades agropecuarias en zonas cercanas a los sitios de muestreo, así como la oxidación química normal que ocurre en el agua (Bolaños *et al.*, 2015). Estos factores, entre otros, motivan los pequeños incrementos en la conductividad eléctrica; no obstante, en el Muestreo III, a pesar de que hay un incremento de la zona 1 a la zona 2, el valor de la zona 3 es menor al esperado (como se observa en la Figura 3), situación que se

puede atribuir al hecho de que se tomaron las muestras en un día distinto.

#### **5.4. Sólidos disueltos totales**

Este parámetro, en todos los muestreos, no sobrepasa los 30 mg/L, pero sí presenta un aumento paulatino al pasar de la zona 1 a la zona 3. En general, el Muestreo I (Cuadro 13) presenta una concentración de sólidos disueltos totales con un ámbito de 21 mg/L a 26 mg/L; mayores concentraciones que las registradas en los otros dos muestreos, los cuales se realizaron en los meses más lluviosos. Los sólidos disueltos totales del agua poseen una relación directamente proporcional con la conductividad eléctrica del agua (Silva *et al.*, 2013).

Por ende, un aumento en el contenido de sales y sólidos disueltos debido a la escorrentía, ya sea por efecto natural o antropogénico, provoca un aumento de la conductividad como se aprecia en la Figura 2. Esa relación también se observa en el Cuadro 15 en el que la zona 3, del muestreo del mes de octubre, se presenta un descenso en la cantidad de sólidos disueltos de hasta 15,9 mg/L, igual que en el parámetro de la conductividad que tuvo un valor de 31,9  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Según el Decreto n.º 33903-S del país, las aguas superficiales de Clase 1 deben tener valores menores a 250 mg/L de sólidos disueltos (Ministerio de Ambiente y Energía, 2007), lo cual se cumple en todos los muestreos realizados.

### 5.5. Oxígeno disuelto

El oxígeno disuelto es el parámetro más importante para la vida acuática y la ecología de un río (Gil-Marín *et al.*, 2018). En el presente estudio, los valores obtenidos para este parámetro indicaron un promedio general para los 3 muestreos de 7,9 mg/L de oxígeno disuelto; que se considera un valor adecuado para el desarrollo y conservación de la vida acuática (Beita, 2008).

Según Rodríguez (2017), debido a la presencia de ciertas especies de macroinvertebrados, las aguas del río La Paz fueron relacionadas con aguas que poseen altos niveles de oxígeno disuelto, situación que se mantiene en el río de acuerdo la actual cuantificación de este gas en el presente estudio. Rodríguez (2017) explica que, aunque haya una buena oxigenación de las aguas (como se observa en los resultados de oxígeno disuelto en los Cuadros 13, 14 y 15), existe una contaminación suficiente que elimina las especies más sensibles en el río.

Según Fallas (2010), un nivel de oxígeno disuelto entre 4,1 mg/L a 7,9 mg/L ofrece un valor de calidad aceptable en el agua, mientras que el ámbito de 8,0 mg/L a 12,0 mg/L de oxígeno disuelto, se considera de buena calidad. Esa buena calidad del agua se ve reflejada en los Muestreos I y III de mayo y octubre respectivamente, además de que el río presenta zonas de turbulencia que aumentan el intercambio gaseoso con el aire. A excepción del Muestreo II (Cuadro 14) que evidencia una concentración de 7,9 mg/L siendo de calidad aceptable para un agua superficial.

Por lo tanto, el río presenta una oxigenación constante que favorece la capacidad autodepurativa del mismo (Gil-Marín *et al.*, 2018) y, por consiguiente, se considera según el parámetro como un río sano desde el punto de vista ecológico al permitir una aireación adecuada para la respiración de la biota acuática.

Los porcentajes de saturación de oxígeno son muy elevados, con un porcentaje del 103 % en el Muestreo II de la zona 2. Estos altos porcentajes de saturación de oxígeno disuelto sobrepasan el 60 %, valor recomendado para aguas superficiales (Leandro *et al.*, 2010), lo que corrobora la buena oxigenación e indica una buena calidad del agua que existe en el río La Paz.

## **5.6. Turbidez**

Las aguas superficiales de Clase 1 tienen como límite máximo 25 NTU de turbidez (Ministerio de Ambiente y Energía, 2007), este valor se sobrepasó en las zonas 2 y 3 de los muestreos de mayo y octubre (ver Figura 3). En los criterios actualizados para agua potable del país (Mora *et al.*, 2016), los valores de turbiedad deben estar en un ámbito de 0 NTU a 10 NTU para considerarse un agua de excelente calidad fisicoquímica. Esta situación solo se cumplió en la zona 1 y en los 3 muestreos realizados, que se caracterizó por mantener aguas cristalinas.

Como se observa en la Figura 3, hay un aumento gradual de la turbidez desde la zona 1 a las otras dos zonas, producto del arrastre de material, debido a las lluvias que provocan un aumento en los sólidos disueltos totales, sólidos suspendidos y disueltos que reflejan un

incremento en la turbidez (Environmental Protection Agency, 2009).

La turbidez obtenida en el Muestreo II no sobrepasa los 25 NTU en ninguna de las zonas de muestreo, siendo aguas superficiales de Clase 1. Sin embargo, en el Muestreo I, la turbidez en la zona 3 es de 79,5 NTU y en el Muestreo III la misma zona alcanza un valor de 52 NTU, por lo que el parámetro se cataloga como cuerpos de agua de clase 2.

Según Bolaños *et al.* (2015), una turbidez y sólidos disueltos elevados disminuyen la cantidad de luz que traspasa en un cuerpo de agua, esto imposibilita la fotosíntesis que hacen los organismos acuáticos. Como se puede inferir de los resultados de turbidez de la zona 3 en los Muestreos I y III (Figura 3), se puede concluir que el sistema ecológico se encuentra en peligro, si la situación se presentara de manera continua por periodos de tiempos prolongados.

En el estudio de Rodríguez (2017), en su investigación sobre el río La Paz, detalla que cerca de la desembocadura hacia el río Barranca (similar a la zona 3 de este estudio), presenta una reducción de organismos y cantidad de especies, por lo que el agua es de mala calidad a partir del índice BMWP-CR.

### **5.7. Alcalinidad total**

Los resultados de la alcalinidad total en la zona 1 de los 3 muestreos van de un rango de 12 mg/L a 16 mg/L de  $\text{CaCO}_3$ , un valor debajo del límite en el ámbito internacional de 20 mg/L de  $\text{CaCO}_3$  para mantener la vida acuática (Pérez-López, 2016). Esa baja alcalinidad hace que la zona 1 sea la más propensa a la contaminación debido a la poca capacidad de

resistir modificaciones en el pH del agua (Pérez-López, 2016).

El Reglamento para la evaluación y clasificación de la calidad de cuerpos de agua superficiales (Ministerio de Ambiente y Energía, 2007) y el Reglamento de calidad para el agua potable (Poder Ejecutivo, 2015) no especifica límites o valores recomendados en cuanto a la alcalinidad del agua. Según Pérez (2016), la alcalinidad debe estar alrededor de 30 mg/L de  $\text{CaCO}_3$  y menor a 200 mg/L de  $\text{CaCO}_3$  para alcalinidad total. Esa capacidad para amortiguar los cambios de acidez o alcalinidad en el agua apenas se cumpliría en las zonas 3 de los Muestreos I y II (ver Cuadros 13 y 14), ya que se obtuvieron valores mayores a 30 mg de  $\text{CaCO}_3$ /L que indicaría una suficiente capacidad amortiguadora del agua al cursar por las áreas de mayor densidad poblacional.

Existe un aumento en la alcalinidad total al pasar de la zona 1 a la zona 3, pero en el Muestreo III se encontró un dato atípico en la zona 3 (ver Cuadro 15), ya que se obtuvo un promedio de 17,9 mg/L, un dato menor al obtenido en la zona 2 que tiene un promedio de 22,2 mg/L. La zona 1 y la zona 2 del muestreo en octubre se obtuvieron el primer día de ese mes, mientras que la muestra de la zona 3 se obtuvo el 2 de octubre, un día después, situación que pudo influir en el resultado.

El cuantificar las muestras en días distintos puede ser la posible razón de tener un dato atípico en la muestra de la zona 3. Otro factor que afecta la medida de la alcalinidad total en la zona 3 es la concentración de los iones de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  al formar hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos en el agua. Sin embargo, estos presentan cambios mínimos al pasar de la zona 2 a la zona 3 y, por ende, se descarta.



Los bicarbonatos determinados en las muestras de agua superficial se encontraban en un ámbito de concentración de 8,6 mg/L de  $\text{HCO}_3^-$  a 20,1 mg/L de  $\text{HCO}_3^-$ . La zona 3, localizada a lo largo del cauce, mostró la mayor concentración de bicarbonatos en todos los muestreos, ya que hay un aumento gradual de este parámetro, desde la parte más alta de la cuenca del río hasta su desembocadura. Aunque las concentraciones fueron menores de 20 mg/L de  $\text{HCO}_3^-$  estas se encuentran ligadas a la geología de la zona de estudio que se refleja en la baja alcalinidad que presentaron las aguas del río La Paz (Beita, 2008).

### **5.8. Aniones**

En relación con los aniones de la zona 1, corresponde a la parte alta del cauce que se utiliza actualmente como captación para la toma de agua potable. Los cloruros se encuentran siempre bajo el valor recomendado de 25 mg/L (Poder Ejecutivo, 2015). Al ser un valor menor de 25 mg/L de anión  $\text{Cl}^-$  la zona 1 del río La Paz posee una excelente calidad fisicoquímica según Mora *et al.* (2016).

En un estudio realizado en la Quebrada Estero de San Ramón las concentraciones de cloruros analizadas en época lluviosa presentaron un aumento paulatino (Bolaños *et al.*, 2015), similar a los resultados de los cloruros en esta investigación que aumentan al cruzar el río por zonas pobladas (zonas 2 y 3). Ese cambio puede deberse a la presencia de aguas residuales sin tratar que contengan detergentes, causadas por la cercanía de asentamientos humanos a lo largo de la cuenca, que ingresen por efecto de escorrentías producto de las lluvias, debido a las escorrentías y lixiviación provocadas por las lluvias a lo largo de la

cuenca.

El anión nitrito y nitrato son indicadores de presencia de fertilizantes o incluso lixiviados provenientes de aguas negras. Los nitritos generalmente pasan a convertirse en nitratos (Bolaños *et al.*, 2017). En el río La Paz no se encontró presencia de nitritos, pero sí bajas concentraciones de nitratos (Cuadros 13, 14 y 15) que pueden ser producto de los cultivos de hortalizas, café, caña de azúcar y plantas ornamentales que se dan en la zona.

En cuanto a la concentración de los nitratos cuantificados, se presentó un aumento paulatino de la zona 1 a la zona 3 que son indicativos del desarrollo de actividades posiblemente agropecuarias no intensivas, por lo que se deduce que es posible que estas concentraciones no provienen de aguas negras de origen humano (Beita, 2008). Al obtener concentraciones del ion nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) menores a 5 mg/L, las aguas del presente río son de clase 1, es decir, que requieren menos tratamientos para usarse en diferentes actividades según el reglamento n.º 33903 del país (Ministerio de Ambiente y Energía, 2007).

El ion sulfato tuvo un comportamiento atípico a los demás aniones, debido a que hay un descenso de la concentración de sulfato desde la zona 1 río arriba a las zonas 2 y 3 ubicadas río abajo (ver Figura 4). La concentración de este anión en todo el río no sobrepasa el valor recomendado de 25 mg/L, según dicta el Reglamento de agua potable del país; situación que es idónea en un río saludable e ideal para el tipo de usos que actualmente se le da al río. La concentración de sulfatos proviene del sulfato de hierro que se encuentra en el suelo y los lechos rocosos del río (Bolaños *et al.*, 2017), además, en aguas naturales no contaminadas las concentraciones de sulfato disuelto varían en un ámbito de 2 mg/L a 80 mg/L (Beita,

2008).

Al tomar en cuenta esta información, se puede asegurar que esa concentración de sulfatos en la zona 1 es de origen natural, debido a la poca intervención humana y que a medida que avanza el cuerpo de agua hay un agotamiento de este ion. Lo anterior se debe a factores propios de consumo en el ecosistema acuático, la precipitación de sales duras al incrementarse la temperatura del agua, así como a la degradación propia del anión.

### **5.9. Cationes**

Las concentraciones de cationes obtenidas en los Cuadros 13, 14 y 15 fueron muy bajas y dentro de los límites de valores máximos del Reglamento de agua potable del país (Poder Ejecutivo, 2015). Los cationes analizados en la Quebrada Estero en San Ramón (Bolaños *et al.*, 2015), también presentaron concentraciones similares a la presente investigación. Los autores explican que las bajas concentraciones de cationes no representan algún peligro al ecosistema acuático del río, inferencia homóloga realiza el presente estudio para el río La Paz, no solo por ser de la cuenca cercana, sino debido a la interacción que tienen estos elementos con el ecosistema. El ion  $\text{Ca}^{2+}$  y el ion  $\text{Na}^{+}$  presentan mayor concentración en comparación con los iones de  $\text{K}^{+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , con concentraciones típicas de ríos de agua dulce sanos fisicoquímicamente hablando.

Los niveles del ion sodio de todos los muestreos (Cuadros 13, 14 y 15) varían en un ámbito de 1,5 mg/L a 2,8 mg/L, estos no alcanzan el valor de alerta de 25 mg/L que implicaría un riesgo mínimo para la salud (Poder Ejecutivo, 2015). Estos bajos niveles del ion sodio y

otros cationes se deben a la altura y la orogenia de la zona de estudio. Bolaños-Alfaro (2014) explica que en tierras bajas y a pocos metros sobre el nivel del mar se incrementan las concentraciones de cationes y aniones.

A partir del supuesto anterior, las bajas concentraciones de cationes se deben a la variación altitudinal del río La Paz que va desde los 1264 m sobre el nivel del mar (s.n.m.) hasta los 970 m s.n.m (Rodríguez, 2017). Por lo tanto, se afirma que a mayor altura del río, menor concentración de cationes y aniones disueltos en el agua superficial.

El sodio y el calcio son indicadores ambientales, las concentraciones de estos iones pueden aumentar debido a factores como la descarga de aguas residuales. Sin embargo, en las aguas superficiales las concentraciones son menores a 50 mg/L de  $\text{Na}^+$  y a 100 mg/L de  $\text{Ca}^{2+}$  (Beita, 2008), mientras que en el río La Paz no sobrepasan los 3mg/L de ion  $\text{Na}^+$  y 5 mg/L de ion  $\text{Ca}^{2+}$ .

Según Yu Zhen Wu (2009) el potasio en altas concentraciones es un indicador de contaminación ambiental debido a que las sales de potasio se usan en fertilizantes, pero en aguas naturales la concentración de este ion es menor a 10 mg/L. En este estudio el ion potasio no sobrepasa los 2 mg/L en el río. Ninguno de los cationes y aniones analizados en el río La Paz sobrepasa los valores de alerta en el Reglamento de agua potable (Poder Ejecutivo, 2015), tampoco sobrepasa los límites inferiores del Reglamento de agua potable de la EPA (2018).

Tanto la biota acuática como el ser humano requieren consumir pequeñas cantidades

de estos cationes y aniones para su desarrollo. Por lo tanto, en la zona 1 que se usa como agua potable la población debería ingerir una dieta rica en nutrientes debido a las bajas concentraciones de estos iones, de esta manera, suplirían así esa baja concentración determinada.

#### **5.10. Dureza total**

Como se observa en la Figura 5, la dureza total encontrada en los Muestreos I y III se incrementa a lo largo del río, mientras que en el Muestreo II la dureza total en las 3 zonas no pasa de 16 mg/L de  $\text{CaCO}_3$ . Existe un aumento de los iones calcio y magnesio que causa que este parámetro aumente. No obstante, en agosto la dureza total permaneció igual en todas las zonas, aunque el factor dilución fue mayor, la desviación de las concentraciones de iones en el Muestreo II no fue muy grande 0,2 mg/L y 0,1 mg/L de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  respectivamente.

La dureza total analizada en el río La Paz en el 2019 clasifica como aguas blandas, debido a que son concentraciones menores a 50 mg/L de  $\text{CaCO}_3$  (Environmental Protection Agency, 2009). Al igual que la alcalinidad, presenta baja concentración de dureza total que afecta la capacidad amortiguadora del agua, por lo tanto, el agua superficial está propensa a contaminación de origen antropogénico. Según Pérez-López (2016) las aguas blandas son más corrosivas para las tuberías y por este motivo pueden encontrarse elementos metálicos como el cobre, el zinc, el plomo y el cadmio en el agua potable, no obstante, el cobre fue uno de los elementos que su valor fue menor que el límite de cuantificación del equipo analítico utilizado con 0,05 ppm.

### 5.11. Elementos tóxicos

Con respecto a los elementos estudiados, As y Cu, las concentraciones presentes no superaron los límites de detección del método de análisis, por lo que no fueron detectados en las aguas del río la Paz (ver Cuadros 13, 14 y 15). Diferentes países establecen límites admisibles de estos dos elementos. La EPA establece un límite de 10 µg/L de arsénico en el agua superficial al igual que la OMS y el Decreto n.º 33903 del país. En cuanto al cobre, la EPA establece concentraciones menores o iguales a 3,7 µg/L, la OMS establece valores de hasta 2 mg/L y en el Decreto n.º 33903 concentraciones de  $\leq 0,5$  mg/L.

El hierro estuvo presente en las zonas 2 y 3 de los muestreos de agosto y octubre (Cuadros 14 y 15) y presentó un cambio al pasar por las zonas de mayor densidad poblacional. Aunque el hierro en pocas cantidades no es tóxico, los valores que se encontraron en el Muestreo III (Cuadro 15) en las zonas 2 y 3, están en el límite admisible de 0,3 mg/L para la protección de la vida acuática según la normativa canadiense (CCME).

No es de extrañar que se encuentren concentraciones de hierro en el agua superficial en forma de sales solubles, ya que es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre (Pérez y Alvarado, 2018). El hierro cuantificado en el río de estudio presenta concentraciones tan bajas, menores a 0,5 mg/L, que su nivel de toxicidad es también bajo.

Según Galván *et al.* (2007), el hierro funciona como un elemento tampón que precipita en forma de oxihidroxisulfato férrico que adsorbe el cobre y el arsénico. Por lo tanto, de haberse encontrado niveles trazas de Cu y As, el hierro presente en el agua

precipitaría estos metales en el suelo y provocaría la ausencia de estos en las muestras del río La Paz.

### **5.12. Carga Contaminante (CC)**

Para el cálculo de la carga contaminante se relaciona el caudal con la concentración de los elementos cuantificados, con lo que se obtiene la carga transportada ese día. El mayor caudal del río La Paz se presentó en agosto, mientras que el menor caudal fue en mayo que empezaba la época lluviosa, por ende, la mayor CC fue en agosto que se presentaban más precipitaciones. Como se observa en la Figura 6, hay altos contenidos de sulfatos, cloruros y calcio.

En la zona 1 del Muestreo II, que se obtuvo el caudal más rápido, se mueve un total de 31 kg/día de  $\text{SO}_4^{2-}$ , 12 kg/día de  $\text{Cl}^-$  y 18 kg/día de  $\text{Ca}^{2+}$ , de estos 3 iones solo el cloruro aumenta su carga al desplazarse río abajo en el Muestreo II (Figura 6 b.). En el Muestreo I y III (Figura 6 a y c) las cargas aumentan hasta la zona 2, pero disminuyen en la zona 3, esto ocurrió por la cercanía del río Barranca que presentaba mayor volumen y las aguas del río La Paz ingresaban a este con una velocidad menor.

En términos generales, la carga contaminante del río actualmente no refleja riesgo alto para la cuenca, al no haber presencia de elementos tóxicos y denota bajo impacto de las actividades antropogénicas desarrolladas en ella. Sin embargo, pudieron haberse estudiado otros tipos de contaminantes como diferentes metales analizados o coliformes fecales para tener una visión más amplia de la contaminación presente en el río La Paz respecto a la carga

contaminante.

### **5.13. Residuos de plaguicidas**

En el Reglamento para la evaluación y clasificación de las aguas superficiales del país (Minae, 2007) no se indican los límites máximos o mínimos sobre concentraciones de plaguicidas en el país. Únicamente se menciona que las aguas superficiales no deben contener xenobióticos como compuestos organofosforados y organoclorados.

Sin embargo, en el Reglamento para la calidad del agua potable n.º 38924-S del país (Poder Ejecutivo, 2015), se indican los valores máximos admisibles de algunos residuos de plaguicidas en µg/L basados en los estándares de la OMS y la EPA. Otros países como Canadá, Holanda y España sí poseen valores límites sobre residuos de plaguicidas en aguas superficiales. En el Cuadro 18 se especifican algunos límites admisibles en agua superficial de reglamentos en otros países.



**Cuadro 18. Clasificación de los residuos de plaguicidas encontrados en las aguas del río La Paz y valores límites en agua superficial y agua potable de distintos reglamentos y estatutos de diferentes países**

<sup>1</sup>Concentración máxima permisible en µg/L (MTR por sus siglas en inglés *Maximum Tolerable Risk*) de Holanda.

<sup>2</sup>Consulado Canadiense del Ministerio de Ambiente (CCME) por sus siglas en inglés, estas concentraciones son las máximas admisibles a largo plazo en agua dulce para proteger la vida acuática.

<sup>3</sup>Decreto n.º 38924-S es el Reglamento para la calidad del Agua Potable en el país.

ND: No detectable por el método, son plaguicidas prohibidos en algunos países.

NH: No hay o no aparece en el reglamento o estándares.

Nombre	Clase	Valor máximo admisible (µg/L)			
		MTR Holanda <sup>1</sup>	España	CCME <sup>2</sup>	Decreto n.º 38924-S <sup>3</sup>
Carbaril	Insecticida	0,23	NH	0,2	NH
Clorpirifos	Insecticida	0,003	0,03-0,1	0,002	2
Clorotalonil	Fungicida	0,8	NH	0,18	NH
Diuron	Herbicida	0,43	0,2-1,8	NH	ND
Hexazinona	Herbicida	0,56	NH	NH	40
Imidacloprid	Insecticida	0,013	NH	0,23	NH
Metalaxil	Fungicida	46	NH	NH	NH
Terbacil	Herbicida	0,1	NH	NH	NH
Triadimefon	Fungicida	0,91	ND	NH	ND
Triazofos	Insecticida	0,032	NH	NH	NH
Cafeína	Pesticida	NH	NH	NH	NH

El reglamento de agua potable del país no ofrece la información sobre los valores límites de la mayoría de los residuos plaguicidas encontrados en el río La Paz, por el contrario, la norma holandesa sí ofrece información sobre todos los plaguicidas encontrados.

Los residuos de plaguicidas cuantificados se encuentran en el Cuadro 17.

Las concentraciones que estuvieron debajo de los límites de cuantificación del

método de la UNA se consideran concentraciones a nivel de trazas. En el río La Paz se encontró el fungicida metalaxil a una concentración de 0,1 µg/L, también se encontró el fungicida clorotalonil en una concentración de 0,07 µg/L. La hexazinona y el imidacloprid fueron los demás plaguicidas cuyas concentraciones fueron mayores al límite de cuantificación del método con concentraciones de 0,06 µg/L y de 0,05 µg/L, respectivamente.

Según el Cuadro 18, solo el imidacloprid rebasa el límite establecido por la norma eco toxicológica en agua de Holanda al detectarse una concentración de 0,05 µg/L. De acuerdo con el Manual de plaguicidas de Centroamérica, el imidacloprid es un insecticida con una alta solubilidad en agua, por lo que es muy tóxico para organismos acuáticos. El imidacloprid presenta una extrema persistencia en el suelo y es más persistente en agua sedimento (interfaz sedimento-agua) (Universidad Nacional, s. f.).

En cuanto a los niveles trazas encontrados, la concentración del insecticida clorpirifos fue menor al límite de cuantificación de 0,05 µg/L del método de la UNA, este límite es mayor que los valores máximos de la norma holandesa, española y canadiense. Según el Manual de plaguicidas de Centroamérica, el clorpirifos es conocido por causar la mayoría de las intoxicaciones en seres humanos, siendo también muy tóxico para organismos acuáticos y puede causar efectos adversos a largo plazo en el ambiente acuático (Universidad Nacional, s. f.).

El diuron y el triadimefon son residuos de plaguicidas que no deberían ser detectables en las aguas superficiales, esto según el Decreto n.º 38924-S del país que se basa en la OMS

y la EPA. Su uso está prohibido en algunos países, pero en Costa Rica no, sin embargo, la concentración del diuron y el triadimefon que es menor al límite de cuantificación del método de la UNA de 0,1 µg/L, no sobrepasa los valores admisibles de la norma holandesa y norma española, esta última en cuanto al diuron.

Por lo tanto, es importante indicar que en las aguas del río La Paz no debería haberse detectado y menos todavía cuantificar estas sustancias, no obstante, se detectaron residuos de diuron y triadimefon. Sin embargo, en concentraciones trazas, por debajo del límite de cuantificación, permite clasificar el agua superficial con algún riesgo de toxicidad según las otras normas expuestas.

Estos dos residuos de plaguicidas también se encontraron en las aguas del río Jiménez en el Caribe del país (Echeverría *et al.*, 2011), además de presentarse residuos de carbaril y hexazinona. Según Echeverría *et al.* (2011) los niveles encontrados de plaguicidas en las aguas del río Jiménez, hasta 1 µg/L de diuron, no presentaban efectos de toxicidad al haber realizado bioensayos de laboratorio. Se puede inferir entonces que, de acuerdo con los resultados en el presente estudio, los niveles de diuron y triadimefon en las aguas del río La Paz no poseen un efecto tóxico al ecosistema acuático que signifiquen a la fecha un riesgo tangible, a pesar de que su uso está prohibido en otros países.

Otras investigaciones en el país han encontrado residuos de plaguicidas similares a los que se encontraron en este estudio, como los descritos en el Cuadro 18. No todos los estudios son en aguas superficiales, pero sí se cuantificaron residuos de plaguicidas similares a los encontrados en el río La Paz. El clorpirifos y el clorotalonil son 2 de los residuos de

plaguicidas que se encuentran con mayor frecuencia en cuerpos de agua. Como se muestra en el Cuadro 19, estos han estado presentes en las provincias de Cartago (Fournier *et al.*, 2010; Salvador *et al.*, 2012) y Limón (Hernández, 2016).

El residuo de metalaxil fue uno de los plaguicidas con mayor concentración cuantificada un 0,1 µg/L, en comparación con los demás residuos encontrados en el Cuadro 17. En el Manual de plaguicidas de Centroamérica se menciona que es un compuesto nocivo para organismos acuáticos, al causar efectos adversos a largo plazo y ser ligeramente tóxico en algas (Universidad Nacional, s. f.). El metalaxil ya se ha detectado en aguas costarricenses en la zona norte del cantón de Cartago con una concentración de 0,11 µg/L (Fournier *et al.*, 2010), similar al que se encontró en las aguas del río La Paz.

Según la Unión Europea, el límite máximo admisible de metalaxil en aguas de consumo humano es de 0,1 µg/L (Bermúdez-Couso *et al.*, 2013) y el que se detectó en el presente estudio se encuentra en ese límite. Bermúdez-Couso *et al.* (2013) encontraron en las aguas del río Limia en España residuos de metalaxil con una concentración máxima de 0,288 µg/L, ellos relacionaron las altas concentraciones con la dependencia de bajas lluvias o flujo bajo del cauce, pero también lo relacionaron con la aplicación y los ciclos de degradación del compuesto. Sin embargo, el metalaxil que se encontró en las aguas del río La Paz fue en octubre uno de los meses más lluviosos, su aparición posiblemente se deba a su aplicación en cultivos de hortalizas en la zona, ya que no se detectó en ningún otro muestreo.

Cuadro 19. *Resumen de investigaciones en el país en las que se encontraron residuos de plaguicidas similares a los encontrados en el río La Paz*

<b>Plaguicidas similares (concentración promedio encontrada µg/L)</b>	<b>Lugar</b>	<b>Referencia</b>
Clorpirifos (0,07µg/L) Clorotalonil (0,7 µg/L) Metalaxil (0,11 µg/L)	Microcuenca de las quebradas Platón y Pacayas, Cartago	(Fournier <i>et al.</i> , 2010)
Carbaril (0,3 µg/L) Hexazinona (0,5 µg/L) Diuron (1 µg/L) Triadimefon (0,6 µg/L)	Río Jiménez, Guácimo Limón	(Echeverría <i>et al.</i> , 2011)
Clorpirifos (17,7 µg/kg) Clorotalonil (43 µg/kg y 73 µg/kg)	Quebrada Sanatorio en Cartago	(Salvador <i>et al.</i> , 2012)
Triazofos Imidacloprid (no reportaron concentraciones)	Laguna Mata Redonda, Nicoya Guanacaste	(Ramos, 2012)
Clorpirifos (entre 0,01 µg/Ly 0,04 µg/L) Clorotalonil (0,4 µg/L, 0,05 µg/L y 0,1 µg/L) Cafeína (no reportaron concentraciones)	Matina, Limón	(Hernández, 2016)

De los residuos de plaguicidas encontrados el diuron, la hexazinona, el terbacil y el triadimefon se usan en la caña de azúcar, que es una de las actividades a las que se dedica el distrito de Piedades Norte. En cuanto a plaguicidas usados en café, se encuentra el clorpirifos y clorotalonil que también se usa en banano. Los demás plaguicidas se utilizan en hortalizas, plantas ornamentales y otros cultivos. El haber encontrado niveles trazas o bajas concentraciones de plaguicidas responde la primicia del apartado 4.3 de resultados que en la totalidad de fincas agrícolas de San Ramón usan agroquímicos.

En cuanto a la cafeína, no hay una regulación nacional que especifique un valor límite

en las aguas superficiales, sin embargo, se considera un indicador de contaminación antropogénica y es un compuesto traza común de las aguas residuales urbanas y potables (Ramírez y Rivera, 2017). Además, se considera un marcador químico efectivo para monitorear los contaminantes fecales en el recurso hídrico (Kurissery *et al.* 2012). Según Spongberg *et al.* (2011), la cafeína es uno de los componentes que se encuentra en mayor cantidad en las aguas superficiales de Costa Rica.

La cafeína se encuentra en diferentes productos alimenticios como bebidas, además, en fármacos y drogas. Debido a su uso, llega a las aguas domésticas y aguas negras porque la excreción de la cafeína por la orina es de 1 % al 3 % de la cafeína total ingerida en el cuerpo humano (Ramírez y Rivera, 2017). Según Hernández (2016), la presencia de cafeína en aguas de consumo es un indicador de la existencia de aguas servidas o aguas negras provenientes de tanques sépticos o letrinas, donde existe una infiltración de estas aguas hacia las aguas de consumo humano. La infiltración de aguas servidas explicaría la presencia de la cafeína en todas las zonas muestreadas (Muestreos II y III Cuadro 17), tanto a lo alto como largo del cauce del río La Paz.

De acuerdo con Ramírez y Rivera (2017), la cafeína es un plaguicida natural contra babosas y caracoles que debido a su solubilidad llega a las aguas subterráneas y superficiales, por procesos de infiltración, lixiviación y escorrentía, otro posible factor que permite cuantificarlo en el río de estudio. Por otra parte, están los cultivos de café en San Ramón que, según el INEC (2015), son más de 4000 hectáreas usadas para el cultivo del café, pero en el distrito de Piedades Norte no hay ingenios cerca del río que puedan contribuir al aumento de

este compuesto en el agua y que expliquen las concentraciones de cafeína de 0,29 µg/L, 0,07 µg/L y niveles traza en las aguas superficiales del río La Paz.

El que haya concentraciones de hasta 0,3 µg/L de cafeína en las aguas del río La Paz puede obedecer al ingreso de aguas negras; sin embargo, se descarta esa posibilidad, ya que la cuantificación de los nitratos, otro indicador de este tipo de contaminación fue muy baja. Por ende, no se aduce una vulnerabilidad de contaminación por vertimientos de aguas negras al río, pero sí se puede afirmar que la presencia de la cafeína es producto de otras actividades de origen antropogénico como el escurrimiento de aguas domésticas al río La Paz.

Las evidencias anteriores muestran que la calidad del agua en lo alto de la cuenca del río La Paz (zona 1) fue buena, ya que son aguas superficiales de clase 1 fisicoquímicamente hablando, según el Decreto n.º 33903. Sin embargo, existe una entrada de contaminantes a lo largo del cauce que reflejan un incremento en distintos parámetros físicos y químicos realizados, por ejemplo, el aumento gradual de la turbidez del agua, de nitritos y la presencia de hierro disuelto.

A lo largo del cauce la calidad del agua fue disminuyendo por el aumento de los parámetros mencionados, producto de la densidad poblacional presente en el distrito por donde pasa el río La Paz. Esto ocasiona que el cuerpo de agua presente más vulnerabilidad de contaminación (aguas blandas y de baja alcalinidad) por factores como las escorrentías y la descarga de aguas domésticas o de actividades agrícolas. Estos dos últimos con la presencia de cafeína y de residuos de plaguicidas respectivamente.

Las afirmaciones anteriores catalogan las zonas 2 y 3 del río La Paz como aguas superficiales de clase 2, según el Decreto n.º 33903, al sobrepasar el parámetro de la turbidez del agua y el haberse detectado una cantidad de al menos 11 residuos de plaguicidas.

En términos generales, el río La Paz es un río sano que a pesar de las lluvias que se presentaron durante los muestreos del mes de agosto y octubre, esa cantidad adicional de líquido fue captado de manera adecuada, sin rebasar la cuenca. Además, presenta una excelente oxigenación que permite el desarrollo y la subsistencia del ecosistema acuático. Aunque la turbidez alcanzó valores de 70 NTU, estos fueron normales (menos de 100 NTU), debido a la época en que se tomaron las muestras y que son producidas por procesos naturales.

Existe un impacto antropogénico al cruzar los poblados cercanos al río, pero en general, los ríos poseen una capacidad de autoregeneración. Esta se observó en el Muestreo III en la zona 3, donde los valores de conductividad, alcalinidad y sólidos disueltos totales disminuyeron en lugar de aumentar, que fue el comportamiento en los primeros dos muestreos de esta investigación.

Por consiguiente, para tener un concepto amplio sobre la afectación del río La Paz, se recomienda hacer más muestreos, seleccionar más zonas o puntos de recolección de muestras, así como volver a evaluar el índice BMWP-CR y llevar a cabo análisis biológicos.



## **Capítulo VI. Conclusiones y recomendaciones**

### **6.1. Conclusiones**

Según los resultados de los parámetros físicos y químicos analizados, existe un leve impacto negativo en el río La Paz, producto de actividades erosivas consolidadas propias de la agricultura del lugar, aunado a la pérdida de suelo debido a la escorrentía. Estas situaciones propician un aumento por arrastre y lixiviación de elementos que provocan un cambio en los parámetros analizados y de los plaguicidas en el agua del río La Paz en el 2019.

La calidad física y química del agua en la zona 1 se considera buena, en cuanto los valores reportados de pH, turbidez, conductividad, aniones y cationes, los cuales cumplen con la normativa vigente de agua potable. Esta zona 1 tiene la ventaja de que hay poca influencia de la urbanización en sus alrededores lo que contribuye con un menor ingreso en las aguas. Sin embargo, las zonas muestreadas a lo largo del cauce presentaron un deterioro en la calidad del agua, lo que se atribuye al aumento en la densidad poblacional y el desarrollo de actividades agropecuarias en la zona.

Los análisis de plaguicidas realizados en el LAREP con las muestras colectadas encontraron diez diferentes residuos de plaguicidas en todas las zonas de las aguas del río La Paz. Esto demuestra que hay evidencia de contaminación provocada por actividades de agricultura en la zona cercana al cauce del río, lo que afecta al ecosistema acuático debido a que los plaguicidas encontrados en su mayoría son tóxicos para los organismos acuáticos.

De los residuos de plaguicidas cuantificados se encontraron niveles traza de triadimefon y diuron, los cuales no deberían ser detectables en el recurso hídrico, según el Decreto 38924-S de calidad del agua potable y de acuerdo con regulaciones de la OMS y la EPA. El uso de estos dos plaguicidas no se encuentra prohibido en Costa Rica, sin embargo, en otros países sí lo está.

Las concentraciones cuantificadas de residuos de plaguicidas en el río La Paz no sobrepasaban 1  $\mu\text{g/L}$  y, según el CCME, estas concentraciones no presentan un efecto tóxico al ecosistema acuático.

En las muestras de agua del río La Paz se observó la presencia de cafeína y una concentración de nitratos que no superaba los 3  $\text{mg/L}$ . Lo anterior descarta la contaminación por aguas negras o fallas de tanques sépticos producto de la urbanización de la zona, pero no se descarta el posible ingreso de aguas domésticas al río.

La zona 1 a lo alto del cauce posee los parámetros de calidad para que se siga usando como fuente de agua potable. Las aguas de las zonas 2 y 3 (a lo largo del cauce) se catalogan como clase 2; estas pueden usarse para riego, pero con algún tipo de tratamiento previo debido a la turbidez presente y cambios de los valores de pH.

Las aguas del río la Paz se clasificaron como aguas blandas y aguas de baja alcalinidad, lo que significa que el cuerpo de agua está propenso a contaminación química del agua. Sin embargo, es un río sano con valores de pH de 6 a 7 y presenta una alta oxigenación de las aguas a lo largo del cauce que aumentan su capacidad de autodepuración.

## **6.2. Recomendaciones**

Se recomienda llevar a cabo muestreos periódicos a lo alto del cauce, tanto en época lluviosa como en época seca, con el fin de establecer factores de riesgo ambientales y reducir los riesgos para la salud. Debido a que la naciente se utiliza con fines antropogénicos, el monitoreo periódico se convertiría en una herramienta de prevención y seguimiento para una gestión adecuada del recurso hídrico.

Además, se aconseja escoger más zonas de muestreo con el objetivo de llevar a cabo un muestreo más representativo de todo el río y estudiar su comportamiento y vulnerabilidad en cuanto a la calidad del agua superficial.

Por último, se sugiere llevar a cabo ensayos microbiológicos, con el objetivo de determinar la calidad microbiológica. También se podría aplicar el índice BMWP-CR para establecer la calidad del agua del río según la diversidad de macroinvertebrados, con el fin de analizar el efecto de la urbanización y actividades agropecuarias en el río La Paz.

## Referencias bibliográficas

- Acosta, M. y Montilla, J. (2011). *Evaluación de la contaminación por cadmio y plomo en agua, suelo y sedimento y análisis de impactos ambientales en la subcuenca del río Balsillas afluentes del río Bogotá*. Universidad de la Salle. [http://repository.lasalle.edu.co/bitstream/handle/10185/14892/T41.11\\_A72e.pdf](http://repository.lasalle.edu.co/bitstream/handle/10185/14892/T41.11_A72e.pdf)
- Aguirre, N., González, V. y Caicedo, O. (2013). Aplicación de los índices de calidad de agua NSF, DINIUS Y BWMP en la quebrada La Ayurá, Antioquía, Colombia. *Revista Gestión y Ambiente*, 16(1), 97–108. <https://revistas.unal.edu.co/index.php/gestion/article/download/33863/40485>
- APHA. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (L. Bridgewater, Ed.) (23rd ed.). Washington, D. C.: American Water Works Association.
- Arango, M., Álvarez, L., Arango, G., Torres, O. y Monsalve, A. (2008). Calidad del agua de las quebradas La Cristalina y La Risaralda, San Luis, Antioquia. *Revista EIA* (9), 121–141.
- Araya, A. y Calvo, G. (2017). Diagnóstico sobre la vulnerabilidad ecológica y calidad del agua en la quebrada La Central, Pacayas de Alvarado, Costa Rica. *Revista Tecnología En Marcha*, 30(3), 47. <https://doi.org/10.18845/tm.v30i3.3272>
- Asadollahfardi, G. (2015). *Water Quality Management: Assesment and Interpretation*. Berlin, Heidelberg: Springer. <https://doi.org/https://doi-org.ezproxy.sibdi.ucr.ac.cr/10.1007/978-3-662-44725-3>
- Auquilla, R., Astorga, Y. y Jiménez, F. (2006). Influencia del uso del suelo en la calidad del agua en la subcuenca del río Jabonal, Costa Rica 1. *Recursos Naturales y Ambientales* (48), 81–92.

[http://repositorio.bibliotecaorton.catie.ac.cr/bitstream/handle/11554/6408/Influencia\\_de\\_uso\\_del\\_suelo.pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://repositorio.bibliotecaorton.catie.ac.cr/bitstream/handle/11554/6408/Influencia_de_uso_del_suelo.pdf?sequence=1&isAllowed=y)

- Beita, W. (2008). *Caracterización fisicoquímica de las aguas superficiales de la cuenca del río Rincón en la Península de Osa, Puntarenas, Costa Rica*. Universidad de Costa Rica. <http://www.kerwa.ucr.ac.cr/bitstream/handle/10669/334/TFG>
- Bermúdez-Couso, A., Fernández-Calviño, D., Álvarez-Enjo, M. A., Simal-Gándara, J., Nóvoa-Muñoz, J. C. y Arias-Estévez, M. (2013). *Pollution of surface waters by metalaxyl and nitrate from non-point sources*. Science of the Total Environment, 461–462, 282–289. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.023>
- Bolaños, J. D., Montero, N., Rodríguez, N. y Sánchez, A. (2015). Calidad de aguas superficiales: estudio de la Quebrada Estero, ubicada en San Ramón. *Pensamiento Actual*, 15(25), 61–76.
- Bolaños, J., Pérez, E., Matamoros, E., González, Y., Villalobos, M., Bogantes, M., Rojas, S. (2012). *Manual para análisis de agua potable; Análisis cuali-cuantitativo de los parámetros fisicoquímicos y bacteriológicos en las nacientes y otros cuerpos de agua administrados por asociaciones de acueductos rurales (ASADAS)* (No. Proyecto de investigación n.º 540-B1-227).
- Bolaños, John, Cordero, G. y Segura, G. (2017). Determinación de nitritos, nitratos, sulfatos y fosfatos en agua potable como indicadores de contaminación ocasionada por el hombre, en dos cantones de Alajuela (Costa Rica). *Revista Tecnología En Marcha*, 30(4), 15. <https://doi.org/10.18845/tm.v30i4.3408>
- Bolaños, John. (2016). Determinación de arsénico en agua potable del cantón del Grecia. *Inter Sedes*, 17(35), 1–11. <https://doi.org/10.15517/isucr.v17i35.25561>
- Bolaños-Alfaro, J. (2014). Determinación de cationes en agua potable del cantón de Grecia,

- Costa Rica por absorción atómica. *Inter Sedes*, 15(30), 93–106. <https://doi.org/2215-2458>
- Borderías, M. y Muguruza, C. (2014). *Estudios de evaluación ambiental*. In Evaluación ambiental (1st ed., pp. 87–181). Madrid, España: Universidad Nacional de Educación a Distancia Madrid.
- Calvo, G. y Mora, J. (2012). Análisis de la calidad de varios cuerpos de agua superficiales en la GAM y la Península de Osa utilizando el Índice Holandés. *Tecnología En Marcha*, (5), 37–44. [http://revistas.tec.ac.cr/index.php/tec\\_marcha/article/view/471](http://revistas.tec.ac.cr/index.php/tec_marcha/article/view/471)
- Chacón, V. (2018, 31 de julio). *Esta larga pesadilla de los agroquímicos en Costa Rica*. Semanario Universidad. <https://semanariouniversidad.com/pais/esta-larga-pesadilla-de-los-agroquimicos-en-costa-rica/>
- Chandrappa, R. y Das, D. (2014). *Sustainable water engineering: theory and practice*. United Kingdom: John Wiley & Sons, Incorporated.
- Chassoul, M. J. y Rodríguez, C. (2018). Contaminación y disminución del embalse El Laguito, Costa Rica, por aguas urbanas: encuesta y físico-química. *UNED Research Journal*, 10(2), 409. <https://doi.org/10.22458/urj.v10i2.2006>
- Da Silva, A. M. M. y Sacomani, L. B. (2001). Using chemical and physical parameters to define the quality of Pardo River water (Botucatu-SP-Brazil). *Water Research*, 35(6), 1609–1616. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00415-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00415-2)
- Echeverría, S., Pinnock, M., Arias, M., Mena, F., Solano, K. y Ruepert, C. (2011). *Presencia de residuos de plaguicidas y calidad biológica del agua del Río Jiménez, como representante de los ríos del Caribe de Costa Rica*. Universidad Nacional. Heredia, Costa Rica. [http://www.una.ac.cr/observatorio\\_ambiental/index.php?option=com\\_booklibrary&task=view&id=17&catid=43&Itemid=37](http://www.una.ac.cr/observatorio_ambiental/index.php?option=com_booklibrary&task=view&id=17&catid=43&Itemid=37)

- Environmental Protection Agency. (2009). *Appendix 7: Information on Water Quality Parameters*.
- EPA (Environmental Protection Agency). (2018). *Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories Tables*, Pub. L. No. EPA 822-F.-18-001. Unites States.
- Espinoza, F. R. (2017). *El agua para la producción de energía en Centroamérica*. Régimen jurídico. España: Prensas de la Universidad de Zaragoza.
- Fallas, R. (2010). *Análisis del proceso de purificación natural del agua de la Quebrada Honda de Pérez Zeledón como respuesta al impacto producido por la agroindustria*. Universidad de Costa Rica. <http://repositorio.sibdi.ucr.ac.cr:8080/xmlui/handle/123456789/3835>
- FAO. (2011). *Costa Rica: Número uno del mundo en uso de agroquímicos*. Agronoticias: Actualidad Agropecuaria de América Latina y El Caribe. <http://www.fao.org/in-action/agronoticias/detail/es/c/508248/>
- FAO. (s. f.). *Capítulo 1- Contaminación Agrícola de los Recursos Hídricos: Introducción*. <http://www.fao.org/docrep/W2598S/w2598s03.htm>
- Fournier, M., Ramírez, F., Rueperte, C., Vargas, S. y Echeverría, S. (2010). *Diagnóstico sobre contaminación de aguas, suelos y productos hortícolas por el uso de agroquímicos en la microcuenca de las quebradas Plantín y Pacayas en Cartago, Costa Rica*, 1–85.
- Galván, L., Olías Álvarez, M., Nieto, J. M., Cerón, J. C. y Sarmiento, A. M. (2007). Determinación de la carga contaminante disuelta transportada por el río Meca (Huelva, España). *Geogaceta* (43), 63–66. [rabida.uhu.es](http://rabida.uhu.es)
- Gil-Marín, J. A., Vizcaino, C. y Montaña-Mata, N. J. (2018). Evaluación de la calidad del agua superficial utilizando el índice de calidad del agua (ICA). Caso de estudio:

- Cuenca del Río Guarapiche, Monagas, Venezuela. *Anales Científicos*, 79(1), 111–119. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.21704/ac.v79i1.1146>
- González, A. (2011). *Desinfección del agua, mediante el uso del ácido tricloroisocianúrico*. Instituto Tecnológico de Costa Rica. <https://doi.org/10.1360/zd-2013-43-6-1064>
- González, L. (2013, diciembre). Nitrógeno amoniacal importancia de su determinación. *Mente y Materia*, 4(1), 12–13. [http://revistas.utp.ac.pa/index.php/mente-y-materia/issue/view/32/pdf\\_1](http://revistas.utp.ac.pa/index.php/mente-y-materia/issue/view/32/pdf_1)
- Guido, F. y Castro, S. (2006). Viviendo con la crisis cafetalera : perspectivas futuras de pequeños y medianos productores de café en San Ramón. *Inter Sedes*, 7, 11–28. <https://doi.org/1409-4746>
- Hernández, C. (2016). *Evaluación de la calidad del agua para consumo humano y propuesta de alternativas tendientes a su mejora, en la Comunidad de 4 millas de Matina, Limón*. Universidad Nacional. <http://hdl.handle.net/11056/13212>
- Hladik, M. L., Smalling, K. L. y Kuivila, K. M. (2008). A. Multiresidue Method for the Analysis of Pesticides and Pesticide Degradates in Water Using HLB Solid-phase Extraction and Gas Chromatography–Ion Trap Mass Spectrometry. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 80(2), 139–144. <https://doi.org/10.1007/s00128-007-9332-2>
- ICC (Instituto Privado de Investigación sobre Cambio Climático). (2017). *Manual de Medición de Caudales*. Icc. Guatemala. <https://icc.org.gt/wp-content/uploads/2018/02/Manual-de-medición-de-caudales-ICC.pdf>
- INEC. (2000). *Censo 2000. Población total por zona y sexo, según provincia, cantón y distrito*. Costa Rica. <http://www.inec.go.cr>
- INEC. (2011). *Censo 2011. Población total por zona y sexo, según provincia, cantón y*



- distrito*. Costa Rica. <http://www.inec.go.cr/poblacion>
- INEC. (2017). *Estadísticas Vitales 2016 Población, Nacimientos, Defunciones y Matrimonios*. Costa Rica, 113. <http://www.inec.go.cr/sites/default/files/documetos-biblioteca-virtual/repoblacv2016.pdf>
- INM (Instituto Nacional Meteorológico). (2004). *Manual Técnico del Departamento de Aguas del Instituto Metereológico Nacional*, Pub. L. No. Reglamento 0. Costa Rica: Sistema Costarricense de Información Jurídica. [http://www.pgrweb.go.cr/scij/Busqueda/Normativa/Normas/nrm\\_articulo.aspx?para m1=NRA&nValor1=1&nValor2=52888&nValor3=57503&nValor4=-1&nValor5=2&nValor6=26/04/2004&strTipM=FA](http://www.pgrweb.go.cr/scij/Busqueda/Normativa/Normas/nrm_articulo.aspx?para m1=NRA&nValor1=1&nValor2=52888&nValor3=57503&nValor4=-1&nValor5=2&nValor6=26/04/2004&strTipM=FA)
- Instituto Nacional de Estadística y Censo. (2015). *VI Censo Nacional Agropecuario: Atlas Estadístico Agropecuario* (1.<sup>a</sup> ed.). San José, Costa Rica: INEC. [http://www.inec.go.cr/sites/default/files/documetos-biblioteca-virtual/01.\\_atlas\\_estadistico\\_agropecuario\\_2014.pdf](http://www.inec.go.cr/sites/default/files/documetos-biblioteca-virtual/01._atlas_estadistico_agropecuario_2014.pdf)
- Karamouz, M., Moridi, A. y Nazif, S. (2010). *Environmental Impacts of Urbanization*. In *Urban Water Enginerring and Management* (pp. 311–337). Boca Raton: Taylor and Francis Group. <https://doi.org/10.17226/11935>
- Kurissery, S., Kanavillil, N., Verenitch, S. y Mazumder, A. (2012). Caffeine as an anthropogenic marker of domestic waste: A study from Lake Simcoe watershed. *Ecological Indicators*, 23, 501–508. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2012.05.001>
- Lara, J. F. (2019, 16 de enero). *Un millón de personas sufrirán cortes de agua*. La Nación. <https://www.nacion.com/el-pais/servicios/ahorre-agua-un-millon-de-personas-sufriran-por/2FCSB7BHUFHVDH74YEOZWPTZO4/story/>
- Lassaletta, L. (2007). *Flujos superficiales de nutrientes en una cuenca agrícola de Navarra*.

- Universidad Complutense de Madrid. <http://eprints.ucm.es/35036/1/T29933.pdf>
- Leandro, H., Coto, J. y Salgado, V. (2010). Microcuenca IV del Río Virilla. *Uniciencia*, 24(1), 69–74. <http://www.revistas.una.ac.cr/index.php/uniciencia/article/view/372>
- Lenart-Boroń, A., Wolanin, A., Jelonkiewicz, E. y Żelazny, M. (2017). The effect of anthropogenic pressure shown by microbiological and chemical water quality indicators on the main rivers of Podhale, southern Poland. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(14), 12938–12948. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8826-7>
- León, S., García, S., Guevara, D. y Herrera, J. (2014). *Informe de calidad de Aguas Superficiales, San José*. San José, Costa Rica. [https://www.msj.go.cr/informacion\\_ciudadana/ambiente/SiteAssets/docs/Informe de calidad de aguas superficiales2014.pdf](https://www.msj.go.cr/informacion_ciudadana/ambiente/SiteAssets/docs/Informe%20de%20calidad%20de%20aguas%20superficiales2014.pdf)
- Lozano, W. (2013). *Calidad fisicoquímica del agua-Métodos simplificados para su muestreo y análisis*. Colombia: Universidad Piloto de Colombia.
- Mandaric, L., Mor, J. R., Sabater, S. y Petrovic, M. (2018). Impact of urban chemical pollution on water quality in small, rural and effluent-dominated Mediterranean streams and rivers. *Science of the Total Environment*, 613–614, 763–772. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.128>
- Ministerio de Ambiente y Energía. (2007). *Reglamento para la Evaluación y Clasificación de la Calidad de Cuerpos de Agua Superficiales, Pub. L. n.º 33903, 18*. Costa Rica. [https://www.aya.go.cr/centroDocumetacion/catalogoGeneral/Reglamento evaluación y clasificación de calidad de cuerpos de agua superficiales.pdf](https://www.aya.go.cr/centroDocumetacion/catalogoGeneral/Reglamento%20evaluaci%C3%B3n%20y%20clasificaci%C3%B3n%20de%20calidad%20de%20cuerpos%20de%20agua%20superficiales.pdf)
- Ministerio de Ambiente y Energía. (2007). *Reglamento para la Evaluación y Clasificación de la Calidad de Cuerpos de Aguas Superficiales, Pub. L. n.º 33903-Minae-S., 18*.

- Costa Rica. <http://www.digeca.go.cr/legislacion/decreto-33903-reglamento-para-la-evaluacion-y-clasificacion-de-la-calidad-de-cuerpos-de>
- Mora, D. (2004). Calidad Microbiológica de las Aguas Superficiales en Costa Rica. *Revista Costarricense de Salud Pública*, 13(1), 1–14. <http://www.bvs.sa.cr/ambiente/textos/calidadmicrob.pdf>
- Mora, D. A., Mata, A. y Sequeira, M. A. (2016). Actualización de los criterios de calidad del agua de pozos y nacientes para potabilización en Costa Rica. *Revista Tecnología En Marcha*, 29(3), 85. <https://doi.org/10.18845/tm.v29i3.2890>
- Morell, A., Bergues, P. y Portuando, E. (2015). Valoración de los parámetros físico-químicos de las aguas del río San Juan en los periodos húmedo y seco de 2014. *Ciencia En Su PC* (1), 1–12. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Organización Panamericana de la Salud. (2005). *Guía para diseño de sistemas de tratamiento de filtración en múltiples etapas*, 1–28. [http://www.bvsde.paho.org/bvsacg/guialcalde/2sas/d23/029\\_Diseño\\_tratamiento\\_Filtracion\\_ME/Diseño\\_tratamiento\\_Filtración\\_ME.pdf](http://www.bvsde.paho.org/bvsacg/guialcalde/2sas/d23/029_Diseño_tratamiento_Filtracion_ME/Diseño_tratamiento_Filtración_ME.pdf)
- Orta, L. (2002). Contaminación De Las Aguas Por Plaguicidas Químicos. *Fitosanidad*, 6(3), 55–62. <https://doi.org/10.1590/S1020-49892012001400007>
- Osorio, F., Torres, J. y Sánchez, M. (2011). *Tratamiento de aguas para la eliminación de microorganismos y agentes contaminantes*. Madrid: Ediciones Díaz de Santos.
- Pérez, E. y Alvarado, D. C. (2018). Cuantificación por absorción atómica de Cu, Fe y Zn en alcohol destilado y agua. *UNED Research Journal*, 10(2), 387–396. <https://doi.org/10.22458/urj.v10i2.1998>
- Pérez. (2014). Agua: ¿de dónde para qué y de quién? En J. E. Callejas y, A. Sámano Castillo (Eds.), *Introducción a la química y el ambiente* (3.<sup>a</sup> ed., pp. 234–303). México: Grupo

Editorial Patria.

- Pérez-López, E. (2016). Control de calidad en aguas para consumo humano en la región occidental de Costa Rica. *Tecnología En Marcha*, 29(3), 3–14. <https://doi.org/10.18845/tm.v29i3.2884>
- Poder Ejecutivo. (2015). *Reglamento para la calidad del Agua Potable*, Pub. L. n.º 38924- S. Costa Rica. [http://www.pgrweb.go.cr/scij/Busqueda/Normativa/Normas/nrm\\_texto\\_completo.aspx?param1=NRTC&nValor1=1&nValor2=80047&nValor3=101480&strTipM=TC#ddown](http://www.pgrweb.go.cr/scij/Busqueda/Normativa/Normas/nrm_texto_completo.aspx?param1=NRTC&nValor1=1&nValor2=80047&nValor3=101480&strTipM=TC#ddown)
- Prieto, C. (2004). *Daños causados por el agua*. En *El Agua: Sus formas, Efectos, Abastecimientos, Usos, Daños, Control y Conservación* (2.ª ed., pp. 71–96). Bogotá: ECOE EDICIONES.
- Rai, R. K., Upadhyay, A., Ojha, S. y Singh, V. (2012). *Water Quality Index Status*. In *The Yamuna River Basin* (pp. 307–355). London: Springer, Dordrecht.
- Ramírez, R. y Rivera, Y. (2017). Cafeína como contaminante ambiental. *Revista de Toxicología*, 34(2), 131–141. <https://doi.org/ISSN-e 0212-7113>
- Ramos, J. F. (2012). *Evaluación de la influencia de la actividad arrocera sobre la calidad del agua que drena hacia el refugio nacional de vida silvestre Mata Redonda, Nicoya, Guanacaste, Costa Rica*. Universidad de Costa Rica. <http://hdl.handle.net/10669/28918>
- Rivera, N. R., Encina, F., Palma, R. y Mejías, P. (2009). La calidad de las aguas en el curso superior y medio del río Traiguén. IX región-chile. *Información Tecnológica*, 20(4), 75–84. <https://doi.org/10.1612/inf.tecnol.3920it.07>
- Rodríguez, C. y Silva, M. (2015). Calidad del agua en la microcuenca alta de la quebrada

- Estero en San Ramón de Alajuela, Costa Rica. *Pensamiento Actual*, 15(25), 85–97.
- Rodríguez, J. (2017). *Evaluación de la calidad del agua con la metodología de macroinvertebrados en la microcuenca río La Paz, San Ramón, Costa Rica*. CATIE (Centro Agronómico Tropical de Investigación y Enseñanza). <http://repositorio.bibliotecaorton.catie.ac.cr/handle/11554/8869>
- Rodríguez, J. P., Serna, J. A. y Sánchez, J. M. (2016). Índices de calidad en cuerpos de agua superficiales en la planificación de los recursos hídricos. *LOGOS Ciencia y Tecnología*, 8(1), 159–167. [http://revistalogos.policia.edu.co/index.php/rlct/article/view/306/pdf\\_1](http://revistalogos.policia.edu.co/index.php/rlct/article/view/306/pdf_1)
- Rodríguez, W. (2016). *Estudio del estado actual para el desarrollo de un Plan de Saneamiento Ambiental para la comunidad urbana del cantón de La Unión, Cartago*. Instituto Tecnológico de Costa Rica. [https://repositoriotec.tec.ac.cr/bitstream/handle/2238/6362/TFG\\_Wester\\_Rodriguez\\_Gonzalez.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repositoriotec.tec.ac.cr/bitstream/handle/2238/6362/TFG_Wester_Rodriguez_Gonzalez.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
- Rojas, J. (2018). *Contaminación por metales en aguas, sedimentos y macroinvertebrados bentónicos de los ríos San José y Cañas, generada por las lamas de la antigua mina La Esperanza, Líbano de Tilarán, Guanacaste, Costa Rica*. Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua, Managua. <https://core.ac.uk/download/pdf/225146597.pdf>
- Rubio, H. O., Ortiz, R. C., Quintana, R. M., Saucedo, R. A., Ochoa, J. M. y Rey, N. I. (2014). Water quality index (WQI) in the dam La Boquilla in Chihuahua, México. *Ecosistemas y Recursos Agropecuarios*, 1(2), 139–150. [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S2007-90282014000200005](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2007-90282014000200005)
- Salas, O. (2010). *Contaminación amenaza recurso hídrico de Costa Rica*. <https://www.ucr.ac.cr/noticias/2010/06/11/contaminacion-amenaza-recurso-hidrico->

de-costa-rica.html

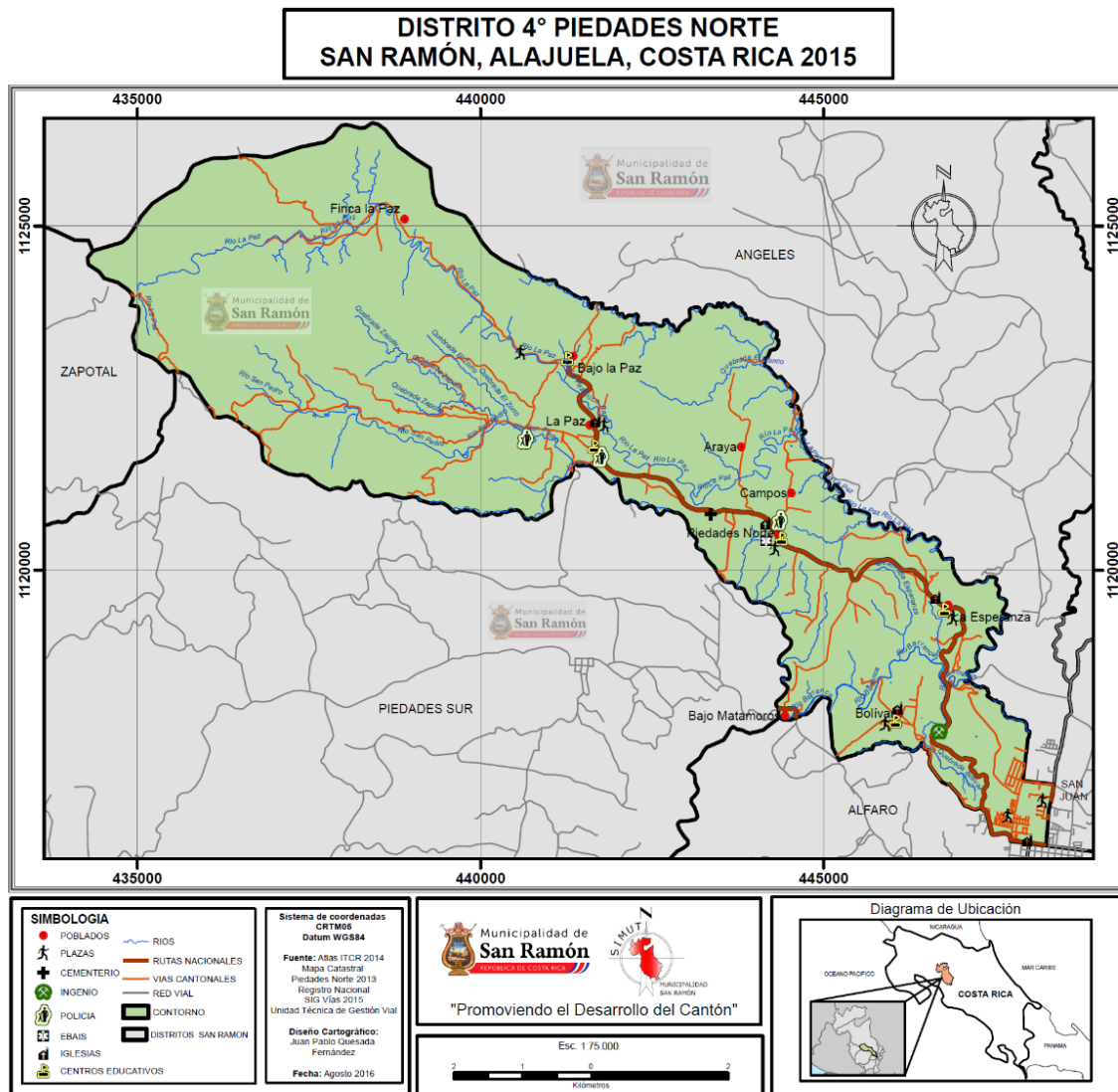
- Salvador, J., Pampillo, C., Hidalgo, K. R., Mora, P. A., Mora, V. A. y Mora, M. M. (2012). Quebrada Sanatorio en Tierra Blanca ubicada en una zona agrícola de la provincia de Cartago y sus implicaciones para la salud pública # county region of Cartago province and impacts on public health sobre a saúde pública. *O Mundo Da Saúde*, 36(4), 548–545. <http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/?IsisScript=iah/iah.xis&src=google&base=LILACS&lang=p&nextAction=lnk&exprSearch=757689&indexSearch=ID>
- Scholz, M. (2016). *Water Quality Standards*. In *Wetlands for Water Pollution Control* (2nd ed., pp. 1–7). Salford, UK: Elsevier, The University of Salford. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63607-2.00001-0>
- Severiche, C., Barreto, A. y Acevedo, R. (2013). Efecto de las Lluvias sobre la Calidad del Agua en La Ciénaga. *AVANCES Investigación En Ingeniería*, 10(1), 58–67. <https://revistas.unilibre.edu.co/index.php/avances/article/view/2727/2147>
- Sierra, C. A. (2011). *Calidad del agua: evaluación y diagnóstico*. (L. D. López Escobar, Ed.). Medellín, Colombia: Ediciones de la U.
- Silva, J. T., Moncayo, R., Ochoa, S., Estrada, F., Cruz-Cárdenas, G., Escalera, C. y López, M. (2013). Calidad química del agua subterránea y superficial en la cuenca del río Duero, Michoacán. *Tecnología y Ciencias Del Agua*, 4(5), 127–146. [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S2007-24222013000500009](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2007-24222013000500009)
- Solano, M. del M. (2011). *Impacto ambiental por aguas residuales y residuos sólidos en la calidad del agua de la parte media-alta de la microcuenca del río Damas y propuesta de manejo*. Ambientales UNA. Universidad Nacional. [https://www.aya.go.cr/centroDocumetacion/catalogoGeneral/Impacto ambiental por](https://www.aya.go.cr/centroDocumetacion/catalogoGeneral/Impacto%20ambiental%20por%20aguas%20residuales%20y%20residuos%20s%C3%B3lidos%20en%20la%20calidad%20del%20agua%20de%20la%20parte%20media-alta%20de%20la%20microcuenca%20del%20r%C3%ADo%20Damas%20y%20propuesta%20de%20manejo)

aguas residuales y residuos sólidos en la calidad del agua.pdf

- Spongberg, A., Murillo, M., Witter, J. D., Acun, J., Uman, G., Go, E., Rica, C. (2011). Reconnaissance of selected PPCP compounds in Costa Rican surface waters. *Water Research*, 5(45), 6709–6717. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.10.004>
- Torres, P., Hernán, C. y Patiño, P. (2009). Índices De Calidad De Agua En Fuentes Superficiales Utilizadas En La Producción De Agua Para Consumo Humano/Water Quality Index in Surface Sources Used in Water Production for Human Consumption. A Critical Review. *Revista Ingenierías-Universidad de Medellín*, 8(15), 79–94. <http://www.scielo.org.co/pdf/rium/v8n15s1/v8n15s1a09.pdf>
- UNA (s. f.). *Sulfato de cobre*. <http://www.plaguicidasdecentroamerica.una.ac.cr/index.php/base-de-datos-menu/500-sulfato-de-cobre>
- UNA (Universidad Nacional). (s. f.). *Manual de Plaguicidas de Centroamérica*. <http://www.plaguicidasdecentroamerica.una.ac.cr/>
- Vargas, S. y Saravia, A. (2013). *Estudio del efecto de la escorrentía, en la variación de las concentraciones de residuos de plaguicidas, presentes en las aguas superficiales del río Caño Azul, Limón, Costa Rica*. Universidad Nacional Omar Dengo.
- Zhen Wu, B. Y. (2009). *Calidad físico-química y bacteriológica del agua para consumo humano de la microcuenca de la quebrada Victoria, Curubandé, Guanacaste, Costa Rica*. Orton. Catie. Ac. Cr. <http://orton.catie.ac.cr/repdoc/A2242E/A2242E.PDF>

## Anexos

### Anexo 1. Mapa físico político del distrito de Piedades Norte



Fuente: Municipalidad de San Ramón.



**Anexo 2. Aforo del río La Paz a partir de la medición área velocidad subsuperficial con molinete o correntómetro**

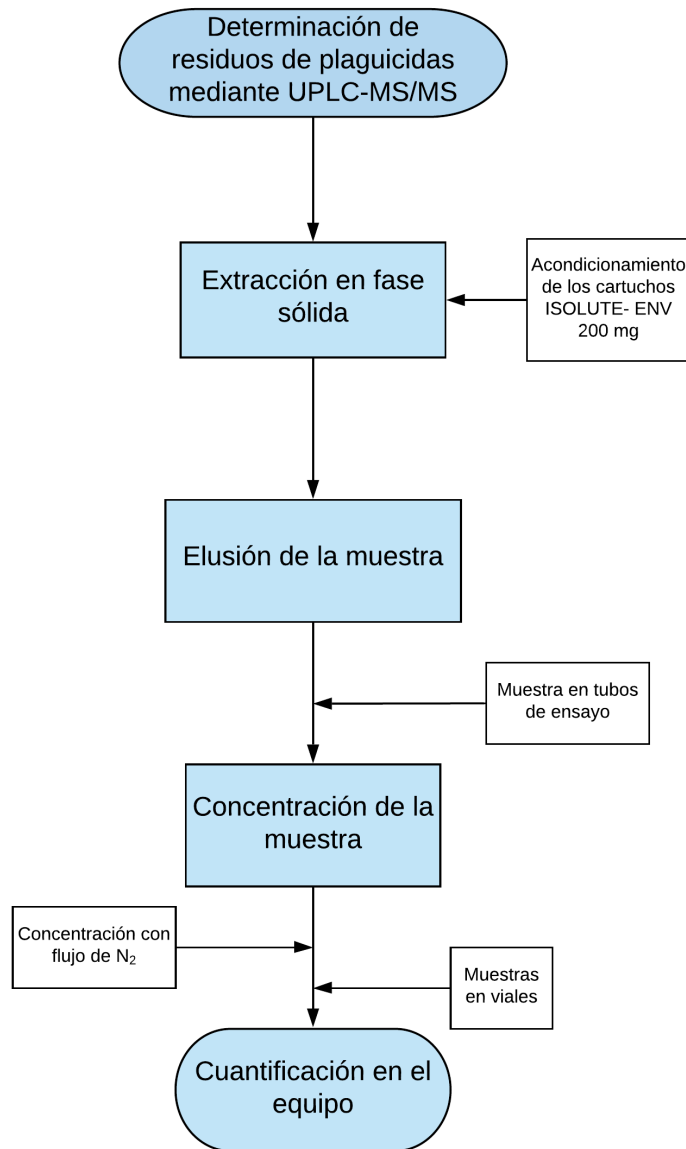


(a) Molinete usado para medir la velocidad del cauce.



(b) Medición del ancho del río y del área transversal.

**Anexo 3. Esquema con los pasos seguidos (cuadros sombreados) para la determinación de residuos de plaguicidas en agua mediante la técnica UPLC-MS/MS**



## Anexo 4. Informe de resultados del Laboratorio de Residuos de Plaguicidas (LAREP) de la Universidad Nacional (UNA)



Universidad Nacional UNA  
Instituto Regional de Estudios en Sustancias Tóxicas IRET  
Teléfono: +506 2277-3584 Fax: +506 2277-3624  
Laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas LAREP  
Teléfono: 2277-3501



### Anexo 1: Informe de análisis

#### Resultados de los análisis de plaguicidas en muestra de agua

Nombre del servicio: Río La Paz, San Ramón  
Solicitado por: Laura Siles Alvarado  
Fecha de ingreso: 17 de mayo 2019  
Código del servicio: S19-04  
Fecha del informe: 3 de abril 2020

Nº lab.				19-076	19-077	19-078
Código				PLP1 M1.1	PLP2 M1.2	PLP3 M1.3
Descripción				PLP1 I Muestreo	PLP2 I Muestreo	PLP3 I Muestreo
Fecha de muestreo				La Paz San Ramón	La Paz San Ramón	La Paz San Ramón
	Unidades	Análisis	LC*	16/05/20	16/05/20	16/05/20
<b>Organofosforados</b>						
clorpirifós	µg/L	LC-MSMS	<0,05	T	n.d	n.d
triazofos	µg/L	GC-MS	<0,05	n.d	n.d	n.d
<b>Conazoles/triazoles</b>						
propiconazol	µg/L	GC-MS	<0,1	n.d	n.d	n.d
<b>Triazinas</b>						
hexazinona	µg/L	GC-MS/LC-MSMS	<0,05	n.d	n.d	0,06
terbutrina	µg/L	GC-MS/LC-MSMS	<0,05	n.d	n.d	n.d
simazina	µg/L	LC-MSMS	<0,05	T	n.d	n.d
<b>Otros</b>						
carbaril	µg/L	LC-MSMS	<0,2	T	n.d	n.d
clorotalonil	µg/L	GC-MS	<0,05	n.d	n.d	T
diuron	µg/L	LC-MSMS	<0,1	n.d	n.d	T
metalaxil	µg/L	GC-MS	<0,1	n.d	n.d	n.d
triadimefon	µg/L	GC-MS	<0,1	T	n.d	n.d
terbacil	µg/L	LC-MSMS	<0,05	T	n.d	n.d
<b>Otras Sustancias</b>						
Cafeína	µg/L	LC-MSMS	<0,05	n.d	n.d	0,29
Imidacloprid	µg/L	LC-MSMS	<0,05	T	n.d	n.d

LC= límite de cuantificación; n.d = no detectado

T= Presencia trazas. Entre límite de cuantificación y límite de detección

\* La recolección y transporte de la muestra no fue responsabilidad del personal del IRET

Resp: Seiling Vargas Villalobos

## Anexo 2: Informe de análisis

### Resultados de los análisis de plaguicidas en muestra de agua

Nombre del servicio: Río La Paz, San Ramón  
Solicitado por: Laura Siles Alvarado  
Fecha de ingreso: 13 de agosto de 2019  
Código del servicio: S19-04  
Fecha del informe: 3 de abril 2020

Nº lab.				19-192	19-193	19-194
Código				PLP1 M2.1	PLP2 M2.2	PLP3 M2.3
Descripción				PLP1 II Muestreo La Paz San Ramón 12/08/19	PLP2 II Muestreo La Paz San Ramón 12/08/19	PLP3 II Muestreo La Paz San Ramón 12/08/19
Fecha de muestreo	Unidades	Análisis	LC*			
<b>Organofosforados</b>						
clorpirifós	µg/L	GC-MS	<0,05	n.d	n.d	T
triazofos	µg/L	GC-MS	<0,05	T	n.d	n.d
<b>Conazoles/triazoles</b>						
propiconazol	µg/L	GC-MS	<0,1	n.d	n.d	n.d
<b>Triazinas</b>						
hexazinona	µg/L	GC-MS/LC-MSMS	<0,05	n.d	T	T
terbutrina	µg/L	GC-MS/LC-MSMS	<0,05	n.d	n.d	n.d
simazina	µg/L	GC-MS/LC-MSMS	<0,05	n.d	n.d	n.d
<b>Otros</b>						
carbaril	µg/L	LC-MSMS	<0,2	n.d	n.d	n.d
clorotalonil	µg/L	GC-MS	<0,05	n.d	T	T
diuron	µg/L	LC-MSMS	<0,1	n.d	n.d	n.d
metalaxil	µg/L	GC-MS	<0,1	n.d	n.d	n.d
triadimefon	µg/L	GC-MS	<0,1	n.d	n.d	n.d
terbacil	µg/L	LC-MSMS	<0,05	n.d	n.d	n.d
<b>Otras Sustancias</b>						
Cafeína	µg/L	LC-MSMS	<0,05	T	T	T
Imidacloprid	µg/L	LC-MSMS	<0,05	n.d	n.d	n.d

LC= límite de cuantificación; n.d = no detectado

T= Presencia trazas. Entre límite de cuantificación y límite de detección

Resp: Seiling Vargas Villalobos

\* La recolección y transporte de la muestra no fue responsabilidad del personal del IRET

### Anexo 3: Informe de análisis

#### Resultados de los análisis de plaguicidas en muestra de agua

Nombre del servicio: Río La Paz, San Ramón  
Solicitado por: Laura Siles Alvarado  
Fecha de ingreso: 2 de octubre de 2019  
Código del servicio: S19-04  
Fecha del informe: 3 de abril 2020

Nºlab.				19-350	19-351	19-352
Código				PLP1 M3.1	PLP2 M3.2	PLP3 M3.3
Descripción				PLP1 III Muestreo	PLP2 III Muestreo	PLP3 III Muestreo
Fecha de muestreo				La Paz San Ramón	La Paz San Ramón	La Paz San Ramón
	Unidades	Análisis	LC*	01/10/19	01/10/19	02/10/19
<b>Organofosforados</b>						
clorpirifós	µg/L	GC-MS	<0,05	n.d	n.d	n.d
triazofós	µg/L	GC-MS	<0,05	n.d	n.d	n.d
<b>Conazoles/triazoles</b>						
propiconazol	µg/L	GC-MS	<0,1	n.d	n.d	n.d
<b>Triazinas</b>						
hexazinona	µg/L	GC-MS/LC-MSMS	<0,05	n.d	n.d	T
terbutrina	µg/L	GC-MS/LC-MSMS	<0,05	n.d	n.d	n.d
simazina	µg/L	GC-MS/LC-MSMS	<0,05	n.d	n.d	n.d
<b>Otros</b>						
carbaril	µg/L	LC-MSMS	<0,2	n.d	n.d	n.d
clorotalonil	µg/L	GC-MS	<0,05	n.d	0,07	n.d
diuron	µg/L	LC-MSMS	<0,1	n.d	n.d	T
metalaxil	µg/L	GC-MS	<0,1	n.d	0,1	n.d
triadimefon	µg/L	GC-MS	<0,1	n.d	n.d	n.d
terbacil	µg/L	LC-MSMS	<0,05	n.d	n.d	n.d
<b>Otras Sustancias</b>						
Cafeína	µg/L	LC-MSMS	<0,05	T	0,07	T
Imidacloprid	µg/L	LC-MSMS	<0,05	n.d	0,05	n.d

LC= límite de cuantificación; n.d = no detectado

T= Presencia trazas. Entre límite de cuantificación y límite de detección

\* La recolección y transporte de la muestra no fue responsabilidad del personal del IRET

Resp: Seiling Vargas Villalobos

**Anexo 5. Equipos del Laboratorio de Residuos de Plaguicidas (LAREP) de la Universidad Nacional**



Equipo: UPLC-MS/MS



Equipo: CG-MS/MS